

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

RENALDO MARCOS DA SILVA JUNIOR

PREPARAÇÃO DE CATALISADORES MULTIFUNCIONAIS BASEADOS
EM METALOPORFIRINAS IMOBILIZADAS EM COMPOSTOS
INORGÂNICOS E A INVESTIGAÇÃO DE SUAS ATIVIDADES
CATALÍTICAS EM REAÇÕES DE OXIDAÇÃO E ACETALIZAÇÃO DE
COMPOSTOS ORGÂNICOS

CURITIBA

2021

RENALDO MARCOS DA SILVA JUNIOR

PREPARAÇÃO DE CATALISADORES MULTIFUNCIONAIS BASEADOS
EM METALOPORFIRINAS IMOBILIZADAS EM COMPOSTOS
INORGÂNICOS E A INVESTIGAÇÃO DE SUAS ATIVIDADES
CATALÍTICAS EM REAÇÕES DE OXIDAÇÃO E ACETALIZAÇÃO DE
COMPOSTOS ORGÂNICOS

Dissertação apresentada ao curso de
Pós-Graduação em Química, Setor de
Ciências Exatas, Universidade Federal do
Paraná, como requisito parcial à obtenção
do título de Mestre em Química.

Orientadora: Prof. Dr. Shirley Nakagaki

CURITIBA

2021

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

S586p Silva Junior, Renaldo Marcos da
Preparação de catalisadores multifuncionais baseados em metaloporfirinas imobilizadas em compostos inorgânicos e a investigação de suas atividades catalíticas em reações de oxidação e acetaliação de compostos orgânicos [recurso eletrônico] / Renaldo Marcos da Silva Junior – Curitiba, 2021.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-graduação em Química.
Orientadora: Prof. Dr. Shirley Nakagaki

1. Catalisadores. 2. Reações químicas. I. Universidade Federal do Paraná. II. Nakagaki, Shirley. III. Título.

CDD: 541.395

Bibliotecária: Roseny Rivelini Morciani CRB-9/1585



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO QUÍMICA -
40001016026P2

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **RENALDO MARCOS DA SILVA JUNIOR** intitulada: **PREPARAÇÃO DE CATALISADORES MULTIFUNCIONAIS BASEADOS EM METALOPORFIRINAS MOBILIZADAS EM COMPOSTOS INORGÂNICOS E INVESTIGAÇÃO DE SUAS ATIVIDADES CATALÍTICAS EM REAÇÕES DE OXIDAÇÃO E ACETALIZAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS**, sob orientação da Profa. Dra. **SHIRLEY NAKAGAKI**, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa. A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 30 de Abril de 2021.

SHIRLEY NAKAGAKI

Presidente da Banca Examinadora (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

FERNANDO WYPYCH

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

JULIO SANTOS REBOUÇAS

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ/BAUFPB)

O correr da vida embrulha tudo.
A vida é assim: esquentada e esfria,
aperta e daí afrouxa,
sossega e depois desinquieta.
O que ela quer da gente é coragem.

João Guimarães Rosa

AGRADECIMENTOS

A Deus.

Aos meus pais e familiares por me apoiar em todas as intempéries e dificuldades e por comemorar com as minhas conquistas.

Também a minha namorada Sara Schaprian que me apoiou durante o período da graduação e do mestrado.

A professora Shirley Nakagaki pela orientação no meu trabalho de iniciação científica e no meu mestrado, o que permitiu o meu crescimento pessoal e profissional.

A professora Jaísa Fernandes Soares pela correção do meu projeto de mestrado.

Ao professor Fabio Souza Nunes por ter aceitado participar da banca avaliadora do meu exame de qualificação do mestrado e pela sua contribuição para o desenvolvimento dessa dissertação.

Ao professor Fernando Wypych pela correção do meu relatório anual e por ter aceitado participar tanto da banca avaliadora do meu exame de qualificação do mestrado quanto da banca avaliadora da defesa do mestrado, assim contribuindo para o desenvolvimento dessa dissertação.

Ao professor Júlio Santos Rebouças por ter aceitado participar da banca avaliadora da defesa do meu mestrado, trazendo grande contribuição científica.

Aos demais professores e técnicos do departamento de química da Universidade Federal do Paraná (UFPR) que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento dessa dissertação.

As doutoras Geani Ucoski e Katia Westrup que me treinaram no laboratório de Bioinorgânica e catálise e contribuíram muito para o meu desenvolvimento profissional.

Aos doutorandos João Stival e Everton Santos pela amizade e por me ajudar durante o meu trabalho no laboratório, seja me ensinando com algum método experimental ou discutindo sobre ciência e o trabalho desse mestrado.

Aos estudantes de iniciação científica do grupo de pesquisa: Carolina Terzi, Caroline Silva e Gabriela Bosa pela amizade e pela companhia no laboratório.

Aos meus grandes amigos André Ferrarini, Caroline Ferreira e Emily Watanabe que estiveram ao meu lado durante todo o período da graduação e mestrado, me fornecendo momentos de descontração e felicidade.

Aos demais amigos e colegas que encontrei no laboratório de Bioinorgânica: Ariana Antonangelo, Angela Silva, Charles Carvalho, Gabriel Ferreira, Guilherme

Machado, Karen Mantovani, Mateus Bazan, Murilo Gonçalves, Tailor Peruzzolo; Fabiane Carlos, Mayara Inoue, Marcelo Nunes, Rafael Soek; José Severiano, Lucas Aquino, Luana Camargo e Sarita Wisbeck.

A doutoranda Mayara Padovan pela realização de análises de ICP-OES.

Aos meus amigos e colegas que encontrei no departamento de química da Universidade Federal do Paraná.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná (CME-UFPR) pelas análises de microscopia eletrônica de varredura e transmissão.

Aos órgãos de fomento CNPq, CAPES, UFPR e Fundação Araucária.

RESUMO

As metaloporfirinas (MP) e os sólidos baseados em MP podem atuar como catalisadores em meio homogêneo e heterogêneo, respectivamente. Esses catalisadores são comumente empregados em reações de oxidação de substratos orgânicos (alcanos e alcenos) levando a bons rendimentos de oxidação em condições brandas de temperatura e pressão. Todavia, as MP e os sólidos baseados em MP costumam ser empregados apenas em reações únicas, ou seja, reações que apresentam um único processo que leva a etapas de reciclagem do catalisador, além da separação e purificação dos produtos e por isso são economicamente dispendiosas e ambientalmente pouco amigáveis. A preparação de sólidos multifuncionais baseados em MP para atuar em reações sequenciais *one pot* tem sido estudada muito recentemente com o objetivo de apresentar alternativas às reações catalíticas únicas. Nesse contexto, nesse trabalho estudou-se a preparação de catalisadores proveniente da imobilização de MP em um compósito de sílica/ WO_3 /(material lamelar) para aplicação em reações únicas e em uma reação sequencial. Para esse fim, a MnP denominada de [5,10,15,20-tetrakis(2,6-difluoro-3-sulfonatofenilporfirina)manganês(III)] [Mn(TDFSPP)] foi preparada, purificada e caracterizada visando sua imobilização em suportes compósitos baseados em sílica/ WO_3 /(material lamelar). Os sólidos preparados, sílica/ WO_3 /(material lamelar)/MnP, foram investigados como catalisadores em reações únicas de oxidação do cicloocteno e cicloexano por iodosilbenzeno nas condições de proporções molares de catalisador/oxidante/substrato (1:20:2000) e (1:200:2000) e em reação única de acetalização da cicloexanona por metanol. Na catálise homogênea da oxidação do cicloocteno foi observado rendimento de 19% ao epóxido e nas catálises heterogêneas até 80% ao epóxido, enquanto na catálise homogênea da oxidação do cicloexano foi obtido rendimento de 15% ao álcool e 1% a cetona e nas catálises heterogêneas até 45% ao álcool e 8% a cetona. Os resultados superiores da catálise heterogênea em relação a homogênea já eram esperados visto ser essa MnP pouco solúvel no meio de reação tornando a catálise homogênea pouco eficiente. Esse problema é superado quando o catalisador se encontra imobilizado. Os sólidos inorgânicos nos quais a MnP foi imobilizada atuaram como suporte evitando interações do tipo bimoleculares entre as MnP. Na catálise da acetalização da cicloexanona com metanol o sólido sílica/ WO_3 apresentou o melhor resultado, sendo que com a inserção de material lamelar (HDL ou HSL) e MnP esse sólido perde atividade catalítica, possivelmente porque os seus sítios ácidos são bloqueados ou inativados. Por fim, os catalisadores sólidos preparados nesse trabalho foram testados em uma reação sequencial Tandem assistida prova de conceito que envolve a oxidação do cicloexano seguido da acetalização da cicloexanona (um dos produtos de oxidação do cicloexano). Apesar das dificuldades encontradas na otimização das condições experimentais da reação sequencial investigada, foi observado que o sólido sílica/ WO_3 /HSL/MnP apresentou o melhor resultado catalítico com relação a todos os sólidos investigados, com até 1,6% de rendimento ao dimetil cicloexanona cetal sugerindo que os catalisadores preparados são possíveis de atuarem em reações sequenciais e que, por meio da otimização das condições de reação e formas adequadas de caracterização dos produtos de reação, é possível a preparação e idealização de catalisadores multifuncionais baseados nessa metaloporfirina e em suportes inorgânicos não inocentes para atuar nas reações investigadas.

Palavras-chave: Metaloporfirinas; Catalisadores; Reação sequencial.

ABSTRACT

Metalloporphyrins (MP) and MP-based solids can act as catalysts in homogeneous and heterogeneous media, respectively. These catalysts are commonly used in oxidation reactions of organic substrates (alkanes and alkenes) leading to good oxidation yields under mild conditions of temperature and pressure. However, MP and MP-based solids are usually applied in one step reactions, leading then to the catalyst recycling procedures, as well as the separation and purification of the products making them economically expensive and not so much environmentally friendly. In this context, one pot reactions have been studied with the objective getting over such problems. That said, in this work, we studied the preparation of catalysts based in the immobilization of MP in a composite of silica/WO₃/layered material for application in single reactions and in a sequential reaction. For this purpose, the MnP [5,10,15,20-tetrakis (2,6-difluor-3-sulfonatophenyl)porphyrin] manganese (III) [Mn (TDFSPP)] was prepared, purified and characterized. In order to obtain catalytic solids, this MnP was immobilized in composite supports based on silica/WO₃/layered material. The solids silica/WO₃/layered material/MnP, were investigated as catalysts in single reactions of cyclooctene and cyclohexane oxidation under molar proportions of catalyst/oxidant/substrate (1:20:2000) and (1:200:2000) respectively and in the single reaction of cyclohexanone acetalization. In the homogeneous catalysis of cyclooctene oxidation, 19% epoxide yield was observed and in heterogeneous catalysts up to 80% epoxide, while in the homogeneous cyclohexane oxidation, 15% alcohol yield was obtained and 1% ketone. In heterogeneous media up to 45% alcohol and 8% ketone. The superior results of heterogeneous in relation to homogeneous catalysis were already expected because this MnP is poorly soluble in the reaction medium, making homogeneous catalysis inefficient. This problem is overcome when the catalyst is immobilized. In the cyclohexanone acetalization with methanol, the solid silica/WO₃ showed the best results, even though with the insertion of lamellar material (HDL or HSL) and MnP, these solids lose catalytic activity because their acidic sites are blocked or inactivated. Finally, the catalysts prepared in this work were tested in a sequential Tandem-assisted reaction that involves the cyclohexane oxidation and the cyclohexanone acetalization. Despite of the difficulties found in the optimization of the experimental conditions of the investigated sequential reaction, it was observed that the solid silica/WO₃/HSL/MnP presented the best catalytic result with up to 1.6% of yield to the dimethyl cyclohexanone ketal, suggesting that the prepared catalysts can act as catalysts in sequential reactions showing that it is possible to prepare multifunctional catalysts based on this metalloporphyrin and non-innocent supports.

Key-words: Metalloporphyrins; Catalysts; Sequential reaction.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema representativo de reações de oxidação do gás natural (metano, etano e propano) pelo oxigênio molecular catalisada por um POM (poli óxido metalato, como o V_2O_5) aos respectivos álcoois, aldeídos e ácidos carboxílicos [2].	20
Figura 2. Esquema representativo da síntese do Nylon-6,6. Inicialmente, se realiza a síntese do ácido adípico por meio da reação de oxidação do cicloexano a mistura de álcool e cetona (mistura K+A) por meio do uso de um catalisador de bis(acetato)cobalto(II) seguido da reação em meio ácido de oxidação levando ao ácido adípico que então, é submetido a reação de polimerização com o 1,6-hexanodiamina, obtendo-se o Nylon-6,6 [4,5].	22
Figura 3. Resumo dos 12 princípios da química verde, propostos em 1998 por Anastas e Werner [6,7].	24
Figura 4. Esquema representativo de uma reação catalítica de epoxidação do propileno ao propilenóxido utilizando um alquil hidroperóxido como oxidante, o sólido Ti^{4+}/SiO_2 como catalisador e operando a 120 °C [8,9].	25
Figura 5. Esquema representativo da formação de espécies catalíticas ativadas peroxometal e oxometal de alta valência e suas atuações na oxidação de um álcool secundário.	25
Figura 6. Representação da estrutura de uma porfirina base-livre e de uma metaloporfirina genérica, ambas <i>meso</i> -substituídas (R = substituintes <i>meso</i>).	27
Figura 7. Representação esquemática da imobilização da MnP nos mesoporos da sílica SBA-15 [22].	29
Figura 8. Representação esquemática da estrutura do HDL Zn/Al (2:1) com vista lateral (a) e vista do topo (b).	31
Figura 9. Representação esquemática da estrutura do Hidróxido Nitrato de Zinco (HNZ) com vista lateral (a) e vista do topo (b).	32
Figura 10. Representação esquemática da imobilização de uma MP no composto hidroxissal lamelar HNZ [14].	33
Figura 11. Representação esquemática da estrutura cristalina do óxido de tungstênio(VI) hidratado. a) Os átomos de oxigênio denominados de O_c , O_b , O_t e O_i respectivamente representam os átomos de oxigênio de moléculas de água coordenadas, oxigênio compartilhado na rede cristalina, oxigênio terminal e oxigênio em água interlamelar. As denominações $C-H_2O$ e $I-H_2O$ denotam moléculas de água coordenadas e água interlamelares. (b) Rede de ligação de hidrogênio entre as moléculas de água do composto. (c) Representação das camadas de octaedros de oxido de tungstênio. Em todas as figuras os prótons são mostrados em vermelho, o	

oxigênio em azul, o íon tungstênio (VI) em branco e a espécie WO_6 como um octaedro em cinza [56].	34
Figura 12. Conjunto de equações químicas das reações para a obtenção do trióxido de tungstênio (WO_3) e tungstênio metálico (W) a partir do mineral Scheelita ($CaWO_4$) [56].	34
Figura 13. Fluxograma simplificado da classificação dos processos <i>one pot</i> proposta por Fogg e Santos [60].	36
Figura 14. Representação esquemática dos catalisadores sólidos $MNP@SiO_2-8Mn$ e $MNP@SiO_2-4Cr$ e o uso desses catalisadores na reação sequencial Tandem-ortogonal de epoxidação/ciclo adição do CO_2 para a preparação de carbonato cíclico a partir de olefina [73].	37
Figura 15. Representação esquemática do catalisador sólido baseado na imobilização simultânea de uma ferro porfirina e a enzima glucose oxidase em grafeno e o uso desse catalisador em uma reação sequencial Auto-Tandem [47].	38
Figura 16. Representação esquemática da reação de oxidação do cicloexano catalisada pelo sólido sílica/ WO_3 /(material lamelar).	39
Figura 17. Representação esquemática da reação de acetalização da cicloexanona com metanol catalisada pelo sólido sílica/ WO_3 /(material lamelar).	39
Figura 18. Representação esquemática da reação sequencial prova de conceito envolvendo a oxidação do cicloexano por iodosilbenzeno seguida da acetalização da cicloexanona por metanol, catalisada pelo sólido sílica/ WO_3 /(material lamelar)/MP.	40
Figura 19. Representação esquemática da preparação do sólido de sílica esférica (S).	49
Figura 20. Representação esquemática da preparação <i>in situ</i> do WO_3 na presença de sílica preparada previamente (esférica ou mesoporosa) para a obtenção dos sólidos S/ WO_3 ou SBA/ WO_3 .	50
Figura 21. Representação esquemática da idealização da interação do sólido de HDL com o sólido sílica/ WO_3 (S/ WO_3 ou SBA/ WO_3).	52
Figura 22. Representação esquemática da imobilização da MnP nos diferentes sólidos suportes de sílica/ WO_3 /HDL(ou HNZ) (S/ WO_3 /HDL ou S/ WO_3 /HNZ ou SBA/ WO_3 /HDL ou SBA/ WO_3 /HNZ).	53
Figura 23. Representação esquemática da sequência de reações necessárias para se obter a MnP $Na_4[Mn(TDFSPP)(H_3C_2O_2)]$, onde X representa um ligante axial acetato.	59
Figura 24. Esquema representativo da síntese da porfirina [$H_2(TDFPP)$] dividido nas duas etapas principais: a condensação do aldeído com o pirrol gerando o	

intermediário porfirinogênio e subproduto polipirrol(parte laranja) e a oxidação do porfirinogênio à porfirina (parte azul).	60
Figura 25. Representação de um diagrama de níveis de energia dos orbitais HOMO e LUMO para uma porfirina em simetria D_{2h} e metaloporfirina em simetria D_{4h} , além disso, a indicação das possibilidades de transição eletrônica. Adaptado da referência 82.	61
Figura 26. Espectro eletrônico na região do UVVIS da solução de porfirina base livre $[H_2(TDFPP)]$ em diclorometano, após purificação por cromatografia em coluna.	62
Figura 27. Espectro de RMN 1H da porfirina base livre $[H_2(TDFPP)]$ em solução de diclorometano deuterado.	63
Figura 28. Representação esquemática da reação de sulfonação da porfirina base livre $[H_2(TDFPP)]$ para a obtenção da porfirina base livre tetra-aniônica $Na_4[H_2(TDFSPP)]$	64
Figura 29. Espectros eletrônicos na região do UVVIS dos compostos: (a) porfirina base livre aniônica $Na_4[H_2(TDFSPP)]$ e (b) metaloporfirina $Na_4[Mn(TDFSPP)(O_2C_2H_3)]$. Ambos os espectros foram registrados em solução metanólica dos compostos em condições qualitativas de concentração.	64
Figura 30. Espectro de RMN 1H da porfirina base livre tetraniônica $[H_2(TDFSPP)]^{4-}$ em solução de metanol deuterado.	66
Figura 31. Representação esquemática da reação de metalação da porfirina base livre $Na_4[H_2(TDFSPP)]$	67
Figura 32. Espectros vibracionais na região do infravermelho (FTIR) dos compostos: (a) porfirina base livre $[H_2(TDFPP)]$, (b) porfirina base livre $Na_4[H_2(TDFSPP)]$ e (c) manganês(III)porfirina $Na_4[Mn(TDFSPP)(O_2C_2H_3)]$	70
Figura 33. Representação esquemática da construção dos sólidos de sílica/ WO_3 /(sólido lamelar). Essa figura visa ilustrar a síntese do WO_3 na presença das sílicas (amorfa de morfologia esférica S e mesoporosa SBA-15) para a obtenção dos sólidos de sílicas/ WO_3 assim como, pela síntese do hidroxissal lamelar HNZ sobre os sólidos de sílicas/ WO_3 ilustrar a preparação dos sólidos de sílica/ WO_3 /HNZ e, finalmente, pela interação mecanoquímica do hidróxido duplo lamelar HDL a obtenção dos sólidos de sílica/ WO_3 /HDL.	71
Figura 34. Representação esquemática da formação da sílica gel pelo processo sol-gel que contempla a etapa de hidrólise catalisada do tetraetilortosilicato (TEOS) e a etapa de condensação dos silanóis.	72
Figura 35. Esquema representativo da formação de uma sílica mesoporosa SBA-15 [83]. Tem de explicar na legenda o que significam os números 1 e 2.	73

Figura 36. Representação esquemática da formação da espécie ácido tungstico H_2WO_4 . (a) Expansão da esfera de coordenação (oxigênio da água atua como nucleófilo); (b) condensação e hidrólise para a formação do composto H_2WO_4 ; (c) representação da estrutura lamelar do sólido H_2WO_4 . (Adaptada das referências 63 e 84).....	74
Figura 37. Espectros vibracionais na região do infravermelho (FTIR) dos sólidos: (a) sílica amorfa em morfologia esférica (S), (b) sílica mesoporosa (SBA-15), (c) ácido tungstico (H_2WO_4), (d) óxido de tungstênio (WO_3), (e) sólido S/ H_2WO_4 , (f) sólido SBA/ H_2WO_4 , (g) sólido S/ WO_3 e (h) sólido SBA/ WO_3	75
Figura 38. Espectros vibracionais FTIR dos sólidos: (a) HNZ, (b) HDL, (c) S/ WO_3 /HNZ, (d) SBA/ WO_3 /HNZ, (e) S/ WO_3 /HDL e (f) SBA15/ WO_3 /HDL.....	77
Figura 39. Difractogramas dos sólidos: (a) sílica – S, (b) sílica – SBA-15, (c) H_2WO_4 , (d) WO_3 , (e) S/ H_2WO_4 , (f) SBA/ H_2WO_4 , (g) S/ WO_3 e (h) SBA/ WO_3 . No detalhe, são observados os mesmos difratogramas, no entanto ampliados na região em ângulos de 2θ entre 22 e 25 graus.	79
Figura 40. Difractogramas dos sólidos: (a) HNZ, (b) HDL, (c) S/ WO_3 /HNZ, (d) SBA/ WO_3 /HNZ, (e) S/ WO_3 /HDL e (f) SBA/ WO_3 /HDL.....	81
Figura 41. Representação esquemática da estrutura dos hidróxidos duplos lamelares: (a) visão lateral e (b) visão superior de uma lamela.	81
Figura 42. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) dos sólidos: (a) HNZ, (b) HDL; e imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos sólidos: (c) HNZ, (d) HDL.	82
Figura 43. Gráfico adaptado de Stober <i>et al.</i> [82] que relaciona o diâmetro de partículas de sílica com a concentração de água e de amônia na reação de síntese de sílica pelo processo sol-gel.	83
Figura 44. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos sólidos: (a) sílica amorfa obtida pelo processo sol-gel (S), (b) sílica mesoporosa (SBA-15), (c) S/ H_2WO_4 , (d) SBA/ H_2WO_4 , (e)S/ WO_3 e (f)SBA/ WO_3 . Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) dos sólidos: (g) S, (h) SBA, (i) S/ H_2WO_4 , (j) SBA/ H_2WO_4 , (k) S/ WO_3 e (l) SBA/ WO_3	84
Figura 45. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos sólidos: (a) S/ WO_3 /HDL, (b) SBA/ WO_3 /HDL, (c) S/ WO_3 /HNZ e (d) SBA/ WO_3 /HNZ. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) dos sólidos: (e) S/ WO_3 /HDL, (f) SBA/ WO_3 /HDL, (g) S/ WO_3 /HNZ e (h) SBA/ WO_3 /HNZ.	86
Figura 46. Espectros vibracionais Raman dos sólidos: (a) WO_3 , (b) S/ WO_3 , (c) SBA/ WO_3 , (d) S/ WO_3 /HNZ, (e) SBA/ WO_3 /HNZ, (f) S/ WO_3 /HDL e (g) SBA/ WO_3 /HDL.	88

Figura 47. Espectros de ressonância paramagnética eletrônica, obtidos a 25 °C, dos sólidos: (a) H_2WO_4 , (b) WO_3 , (c) $\text{S}/\text{WO}_3/\text{HNZ}$, (d) $\text{SBA}/\text{WO}_3/\text{HNZ}$, (e) $\text{S}/\text{WO}_3/\text{HDL}$, (d) $\text{SBA}/\text{WO}_3/\text{HDL}$; e ampliação da região dos espectros dos sólidos (c) $\text{S}/\text{WO}_3/\text{HNZ}$, (d) $\text{SBA}/\text{WO}_3/\text{HNZ}$, (e) $\text{S}/\text{WO}_3/\text{HDL}$, (f) $\text{SBA}/\text{WO}_3/\text{HDL}$ na faixa de campo magnético de 2200 a 2800 G.	90
Figura 48. Representação esquemática da possível interface dos sólidos sílica/ WO_3 evidenciando a possibilidade da formação das ligações Si-O-W e da espécie paramagnética W^{5+}	90
Figura 49. Classificação da IUPAC para os tipos de isotermas (a) e curvas histereses (b) [94].....	91
Figura 50. Os tipos de isotermas de adsorção e desorção de gás nitrogênio que foram obtidos pelo método BET dos sólidos: S e S/WO_3 (a); SBA-15 e SBA/WO_3 (b); HNZ, HDL, $\text{S}/\text{WO}_3/\text{HNZ}$ e $\text{S}/\text{WO}_3/\text{HDL}$ (c); $\text{SBA}/\text{WO}_3/\text{HNZ}$ e $\text{SBA}/\text{WO}_3/\text{HDL}$ (d); ...	93
Figura 51. Espectros vibracionais FTIR dos sólidos: (a) $\text{S}/\text{WO}_3/\text{HDL}/\text{MnP}$, (b) $\text{S}/\text{WO}_3/\text{HNZ}/\text{MnP}$, (c) $\text{SBA}/\text{WO}_3/\text{HDL}/\text{MnP}$ e (d) $\text{SBA}/\text{WO}_3/\text{HNZ}/\text{MnP}$	99
Figura 52. Difratogramas dos sólidos: (a) $\text{S}/\text{WO}_3/\text{HNZ}/\text{MnP}$, (b) $\text{SBA}/\text{WO}_3/\text{HNZ}/\text{MnP}$, (c) $\text{S}/\text{WO}_3/\text{HDL}/\text{MnP}$ e (d) $\text{SBA}/\text{WO}_3/\text{HDL}/\text{MnP}$	100
Figura 53. Espectros eletrônicos na região do UVVIS dos sólidos: (a) $\text{S}/\text{WO}_3/\text{HNZ}/\text{MnP}$, (b) $\text{SBA}/\text{WO}_3/\text{HNZ}/\text{MnP}$, (c) $\text{S}/\text{WO}_3/\text{HDL}/\text{MnP}$ e (d) $\text{SBA}/\text{WO}_3/\text{HDL}/\text{MnP}$	101
Figura 54. Os tipos de isotermas de adsorção e desorção de gás nitrogênio que foram obtidos pelo método BET dos sólidos: $\text{S}/\text{WO}_3/\text{HNZ}/\text{MnP}$ e $\text{S}/\text{WO}_3/\text{HDL}/\text{MnP}$ (a); $\text{SBA}/\text{WO}_3/\text{HNZ}/\text{MnP}$ e $\text{SBA}/\text{WO}_3/\text{HDL}/\text{MnP}$ (a);	102
Figura 55. Esquema representativo da reação de oxidação do cicloocteno ao ciclooctenóxido por PhIO catalisada por sólidos catalíticos preparados nesse trabalho baseado em sílica/ WO_3 /(material lamelar)/ MnP	103
Figura 56. Cromatograma da alíquota sobrenadante da reação de oxidação do cicloocteno e padrão bromobenzeno, no qual se encontram os picos: 3,212 minutos (bromobenzeno), 4,418 minutos (ciclooctenóxido) e 4,818 minutos (iodobenzeno).	104
Figura 57. Representação esquemática do mecanismo da reação de oxidação do cicloocteno por iodossilbenzeno catalisada por um sólido catalítico contendo MnP como espécie catalítica [10,13,74].....	107
Figura 58. Esquema que representa a reação catalítica de oxidação do cicloexano a cicloexanona e cicloexanol por PhIO.....	110
Figura 59. Exemplo de cromatograma da alíquota do sobrenadante da reação de oxidação do cicloexano acrescido do padrão interno n-octanol, no qual se encontram	

os picos: 2,835 minutos (cicloexanona), 3,532 minutos (cicloexanol), 4,908 minutos (iodobenzeno) e 5,198 minutos (n-octanol).	111
Figura 60. Representação esquemática do mecanismo da catálise de oxidação do cicloexano por PhIO usando catalisadores baseados em metaloporfirinas [92]....	115
Figura 61. Representação esquemática da reação catalítica de acetalização da cicloexanona com metanol.	121
Figura 62. Cromatograma representativo da análise de uma alíquota do sobrenadante da reação de oxidação do cicloexano acrescida do padrão n-octanol (n-octanol), no qual se encontram os picos: 2,381 minutos (dimetil cicloexanona cetal), 5,150 minutos (n-octanol).	122
Figura 63. Representação esquemática de proposta para o mecanismo da reação catalítica de acetalização da cicloexanona com metanol [85] adaptada para os sólidos propostos nesse trabalho.	124
Figura 64. Representação esquemática da reação catalítica sequencial Tandem assistida prova de conceito escolhida para ser estudada nesse trabalho.....	127
Figura 65. Cromatograma típico da análise do sobrenadante da reação sequencial Tandem assistida (oxidação de cicloexano ao cicloexanol e cicloexanona, seguido de acetalização da cicloexanona por metanol) acrescido do padrão interno n-octanol, no qual se encontram os picos: 2,373 minutos (dimetil cicloexanona cetal), 2,786 minutos (cicloexanona), 3,488 minutos (cicloexanol) e 5,14 minutos (n-octanol)..	128

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Importantes reações de oxidação da indústria química tendo como matérias-primas os derivados de petróleo [1–4].	21
Tabela 2. Equipamentos e acessórios utilizados nesse trabalho.	43
Tabela 3. Reagentes, solventes e pequenos acessórios utilizados.	44
Tabela 4. Tentativas de atribuição das principais bandas vibracionais referentes ao esqueleto carbônico das porfirinas sintetizadas nesse trabalho a exemplo da [H ₂ (TDFPP)] [83,84].	68
Tabela 5. Atribuição das principais bandas vibracionais Raman referente aos sólidos de WO ₃ .	87
Tabela 6. Valores de áreas superficiais dos suportes sólidos preparados nesse trabalho.	94
Tabela 7. Porcentagem em massa de W, Zn e Mn nos sólidos suportes preparados nesse trabalho.	95
Tabela 8. Os valores de <i>loading</i> e porcentagem de imobilização da MnP nos sólidos suportes.	97
Tabela 9. Áreas superficiais dos catalisadores sólidos preparados nesse trabalho sílica/WO ₃ /(material lamelar)/MnP.	102
Tabela 10. Catálise da oxidação do cicloocteno ao ciclooctenóxido com oxidante iodosilbenzeno ¹ catalisada pelos sólidos preparados assim como reações controle.	105
Tabela 11. Catálise da oxidação do cicloocteno ao ciclooctenóxido com oxidante iodosilbenzeno ¹ catalisada pelos sólidos preparados assim como reações controle.	106
Tabela 12. Resultado das reações catalíticas de oxidação do cicloexano ao cicloexanol (c-ol) e a cicloexanona (c-on) empregando o oxidante iodosilbenzeno ¹ e os catalisadores preparados nesse trabalho.	114
Tabela 13. Resultado das reações catalíticas de oxidação do cicloexano ao cicloexanol (c-ol) e a cicloexanona (c-on) empregando o oxidante iodosilbenzeno ¹ e os catalisadores preparados nesse trabalho.	115
Tabela 14. Porcentagem em massa de tungstênio, zinco e manganês nos catalisadores preparados.	120
Tabela 15. Catálise da acetalização da cicloexanona com metanol ao produto dimetil cicloexanona cetal.	123
Tabela 16. Catálise da reação de oxidação do cicloexano com PhIO nas condições da reação sequencial ¹ .	129

Tabela 17. Catálise da reação sequencial Tandem assistida que consiste na oxidação do cicloexano com PhIO a cicloexanona (e cicloexanol)¹ e acetalização da cicloexanona com metanol ao produto dimetil cicloexanona cetal²..... 129

ABREVIATURAS OU SIGLAS

BET	Análise textural pela teoria de adsorção multimolecular de BET
CG	Cromatografia gasosa
CG-MS	Cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas
DRX	Difratometria de raios X
FeP	Ferro(III)porfirina
FTIR	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho
HDL	Hidróxido duplo lamelar
HNZ	Hidroxinitrato de zinco
HSL	Hidroxissal lamelar
IUPAC	União internacional de química pura e aplicada
ICP - OES	Espectroscopia de emissão atômica por plasma
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MP	Metaloporfirina
MnP	Manganês(III)porfirina – $\text{Na}_4[\text{Mn}(\text{TDFSP})\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_3]$
MNP@SiO ₂	Nanopartícula de magnetita @ Sílica
MNP@SiO ₂ -8Mn	Nanopartícula de magnetita @ Sílica – $[\text{Mn}(\text{TDFPP})\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_3]$
MNP@SiO ₂ -4Cr	Nanopartícula de magnetita @ Sílica – $[\text{Cr}(\text{TDFPP})\text{Cl}]$
Pluronic P123	Surfactante copolímero tribloco
POM	Polioxometalatos
RPE	Ressonância paramagnética eletrônica
RMN	Ressonância magnética nuclear
SBA-15	Sílica mesoporosa Santa Barbara Amorphous número 15
SBA/WO ₃	Sílica mesoporosa/trióxido de tungstênio
SBA/WO ₃ /HDL	Sílica mesoporosa/trióxido de tungstênio/hidróxido duplo lamelar
SBA/WO ₃ /HNZ	Sílica mesoporosa/trióxido de tungstênio/hidroxissal lamelar
S	Sílica gel
S/WO ₃	Sílica gel/trióxido de tungstênio
S/WO ₃ /HDL	Sílica gel/trióxido de tungstênio/hidroxissal lamelar
S/WO ₃ /HNZ	Sílica gel/trióxido de tungstênio/hidróxido duplo lamelar
UVVIS	Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta e visível

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	20
1.1. REAÇÕES DE OXIDAÇÃO NA INDÚSTRIA QUÍMICA	20
1.2. QUÍMICA VERDE E CATALISADORES DE OXIDAÇÃO	23
1.3. METALOPORFIRINAS COMO CATALISADORES DE OXIDAÇÃO	26
1.4. SÍLICA MESOPOROSA COMO SUPORTE PARA CATALISADORES	27
1.5. COMPOSTOS LAMELARES COMO SUPORTES PARA CATALISADORES	29
1.6. ÓXIDO DE TUNGSTÊNIO COMO SUPORTE PARA CATALISADORES	33
1.7. CATÁLISE HETEROGÊNEA E PROCESSOS <i>ONE-POT</i>	35
2. OBJETIVOS	41
2.1. OBJETIVO GERAL	41
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	41
3. MATERIAIS E MÉTODOS	43
3.1. MATERIAIS	43
3.2. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	45
3.3. MÉTODOS	47
3.3.1. PREPARAÇÃO DE PORFIRINAS E METALOPORFIRINAS	47
3.3.2. PREPARAÇÃO DOS SÓLIDOS SUPORTES DE METALOPORFIRINAS	49
3.3.3. PREPARAÇÃO DOS SÓLIDOS SÍLICA/WO ₃ /(HDL ou HSL)/MnP	52
3.3.4. REAÇÕES CATALÍTICAS DE OXIDAÇÃO DO CICLOOCTENO	53
3.3.5. REAÇÕES CATALÍTICAS DE OXIDAÇÃO DO CICLOEXANO	54
3.3.6. REAÇÕES CATALÍTICAS DE ACETALIZAÇÃO DA CICLOEXANONA COM METANOL	56
3.3.7. REAÇÕES CATALÍTICAS SEQUENCIAIS TANDEM ASSISTIDA	57
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
4.1. PREPARAÇÃO DA METALOPORFIRINA Na ₄ [Mn(TDFSPP)O ₂ C ₂ H ₃]	59
4.2. PREPARAÇÃO DOS SÓLIDOS SÍLICA/WO ₃ /(MATERIAL LAMELAR)	70
4.3. PREPARAÇÃO DOS SÓLIDOS SÍLICA/WO ₃ /(MATERIAL LAMELAR)/MnP	96
4.4. REAÇÕES CATALÍTICAS DE OXIDAÇÃO DO CICLOOCTENO	103

4.5. REAÇÕES CATALÍTICAS DE OXIDAÇÃO DO CICLOEXANO	110
4.6. REAÇÕES CATALÍTICAS DE ACETALIZAÇÃO DA CICLOEXANONA.....	121
4.7. REAÇÕES CATALÍTICAS TANDEM ASSISTIDAS	126
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	132
REFERÊNCIAS	134

1. INTRODUÇÃO

1.1. REAÇÕES DE OXIDAÇÃO NA INDÚSTRIA QUÍMICA

Na indústria química, as reações de oxidação são muito importantes, pois possibilitam a conversão de matérias-primas de baixo custo em produtos de alto valor agregado [1]. Por exemplo, a partir do gás natural, constituído majoritariamente por uma mistura alcanos de cadeia curta (metano, etano e propano) pode-se produzir metanol, etanol, n-propanol, anidrido acético e ácido acético (**Figura 1**), que são solventes e reagentes químicos de alto valor agregado [2].

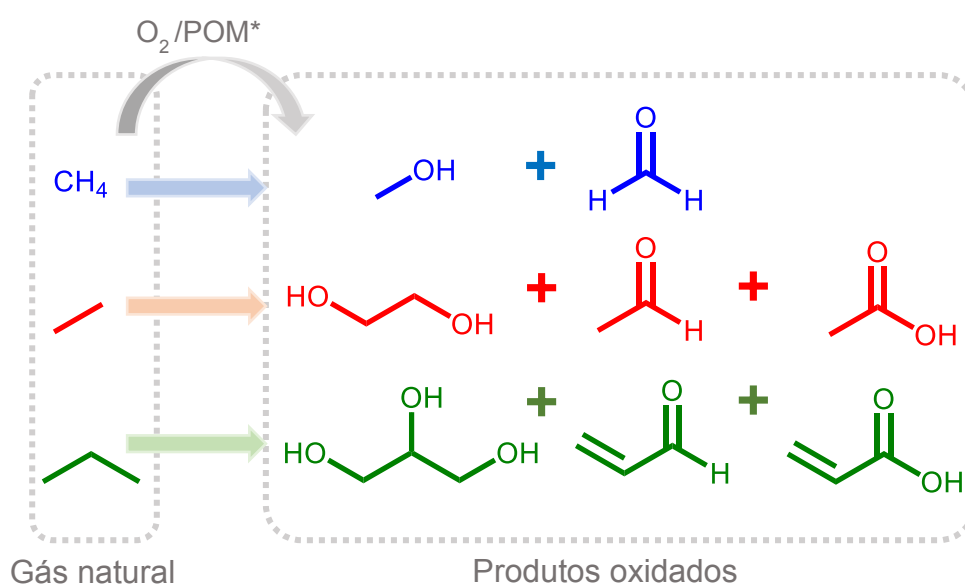


Figura 1. Esquema representativo de reações de oxidação do gás natural (metano, etano e propano) pelo oxigênio molecular catalisada por um POM (polioxometalato, como o V_2O_5) aos respectivos álcoois, aldeídos e ácidos carboxílicos [2].

Na indústria química também são realizadas reações de oxidação de outros derivados do petróleo, como alcenos e alcanos de cadeia longa, para a obtenção de compostos oxidados que podem ser usados como intermediários sintéticos na produção de polímeros, fármacos, acidulantes, conservantes de alimentos, perfumes, cosméticos, dentre outros produtos [1–4].

Na **Tabela 1** são apresentados alguns exemplos de reações de oxidação que são realizadas na indústria química. Nessa tabela é identificada a matéria-prima e o seu principal produto de oxidação, além disso, o oxidante e catalisador que são empregados no processo industrial.

Tabela 1. Importantes reações de oxidação da indústria química tendo como matérias-primas os derivados de petróleo [1–4].

Matéria-prima	Produto de oxidação	Oxidante/ Catalisador
Etileno	Óxido de etileno	O ₂ / Ag
Etileno	1,2-Dicloroetano	O ₂ ; HCl/ CuCl ₂
Etileno	Acetato de vinila	O ₂ ; H ₄ C ₂ O ₂ / Pd
Isobuteno	Metacroleína	O ₂ / MoO ₃
Propeno	Óxido de propileno	H ₂ O ₂ / TS-1
Propeno	Acrilonitrila	O ₂ / NH ₃
n-butano	Anidrido Maleico	O ₂ / MoO ₃
n- butano	Ácido acético	O ₂ / VO _x -TiO ₂
o-xileno	Anidrido ftálico	O ₂ / VO _x -TiO ₂
p-xileno	Ácido Tereftálico	O ₂ / Co;
Cicloexano	Ácido adípico	O ₂ ; HNO ₃ / [Co(O ₂ C ₂ H ₃) ₂];
Cumeno	Fenol/Propanona	O ₂
Metanol	Formaldeído	O ₂ / Ag; MoO ₃ ; Fe ₂ O ₃

Dentre as reações de oxidação citadas na Tabela 1, se destaca a oxidação do cicloexano ao ácido adípico, visto que esse produto é um dos diácidos carboxílicos alifáticos mais importantes para a indústria química, sendo utilizado nos processos de produção dos poliuretanos, poliésteres, plastificantes, componentes lubrificantes e acidulantes alimentares. Todavia, destaca-se o seu principal uso na produção de polímeros plásticos da classe das poliamidas que são comercialmente conhecidos como Nylons [5,6].

A principal rota sintética industrial da produção do Nylon-6,6 tem duas etapas (**Figura 2**). A primeira etapa é a reação de oxidação do cicloexano tendo o oxigênio molecular como agente oxidante e bis(acetato)cobalto(II) como catalisador, a reação comumente é realizada na temperatura de 125-165 °C e na pressão de 8-15 bar. Nessa etapa da rota sintética, se obtém 4-8% de conversão do cicloexano aos seus respectivos produtos de oxidação (cicloexanol, cicloexanona, ácidos succínico, oxálico, capróico e glutâmico), com 80% de seletividade a mistura de cicloexanol e cicloexanona. Em seguida, a segunda etapa é a reação de oxidação da mistura cicloexanol e cicloexanona com ácido nítrico concentrado como agente oxidante para se obter o ácido adípico e o subproduto caprolactona. Então, por fim, o ácido adípico pode ser purificado e utilizado em uma reação de polimerização com a 1,6-

hexanodiamina para a obtenção da poliamida que comercialmente é denominada de Nylon-6,6 [5,6].

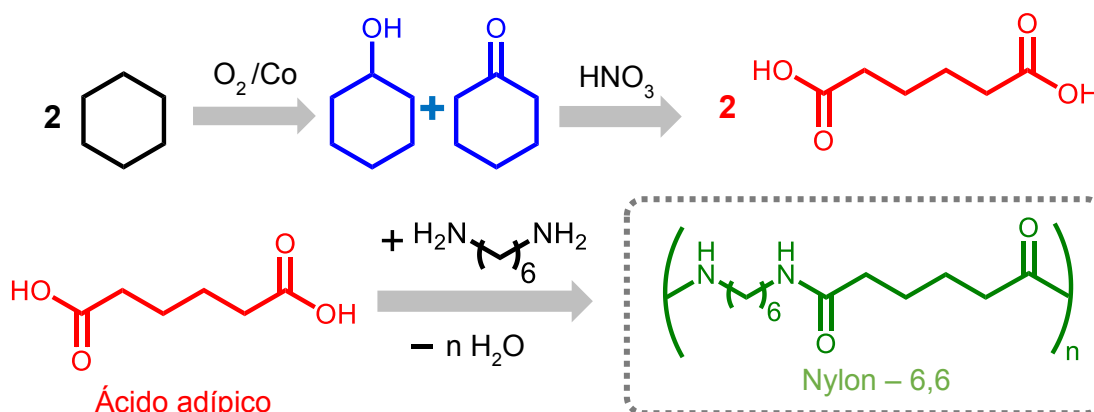


Figura 2. Esquema representativo da síntese do Nylon-6,6. Inicialmente, se realiza a síntese do ácido adípico por meio da reação de oxidação do cicloexano a mistura de álcool e cetona (mistura K+A) por meio do uso de um catalisador de bis(acetato)cobalto(II) seguido da reação em meio ácido de oxidação levando ao ácido adípico que então, é submetido a reação de polimerização com o 1,6-hexanodiamina, obtendo-se o Nylon-6,6 [5,6].

Como foi exemplificado anteriormente, as reações de oxidação de alcanos e alcenos são amplamente utilizadas pela indústria química e os produtos de oxidação podem ser empregados para diversos fins, por exemplo, como solventes e intermediários sintéticos na indústria da química fina e como precursores de materiais como os polímeros plásticos [1–3,5,6]. Entretanto, os processos oxidativos industriais empregam oxidantes geralmente tóxicos ao ser humano e nocivos ao meio ambiente, sendo que muitas das reações de oxidação requerem quantidades estequiométricas de oxidantes como o dicromato de potássio que é muito nocivo ao meio ambiente e cancerígeno/alergênico aos animais e aos humanos. Além disso, oxidantes como os ácidos sulfúrico e nítrico que podem sofrer decomposições a subprodutos gasosos como o trióxido de enxofre e o óxido nitroso, também estão associados a muitos problemas ambientais como o efeito estufa e a chuva ácida [1–3,5,6].

Outro problema relacionado aos processos oxidativos empregados nas indústrias químicas que os utilizam é adotar condições energéticas muito severas, ou seja, atuar em condição de temperaturas e pressões elevadas o que resulta em grandes gastos com energia e equipamentos. Além disso, os processos oxidativos industriais que ocorrem em temperaturas e pressões altas são muito mais perigosos e, comumente, resultam em superoxidação das matérias-primas utilizadas e consequentemente em baixa eficiência e seletividade do processo. Em decorrência

disso, os processos oxidativos na indústria química ainda tem problemas como o desperdício das matérias-primas, como o petróleo e o gás natural e requerem estudos tanto na indústria quanto na academia para a sua otimização [1–3,5,6].

Desta forma, visando contribuir para contornar tais desafios, a comunidade científica tem se dedicado a tentar otimizar as condições dos processos oxidativos industriais, propondo o uso de oxidantes mais ambientalmente amigáveis e catalisadores mais eficientes que venham a viabilizar maior eficiência, economia atômica e condições mais brandas para as reações.

Com essa finalidade, em 1998, Anastas e Warner propuseram os doze princípios da química verde, sendo que tais princípios foram fundamentados no desenvolvimento sustentável da química e foram idealizados visando a adequação dos processos químicos industriais às demandas ambientais, econômicas e sociais [7,8].

1.2. QUÍMICA VERDE E CATALISADORES DE OXIDAÇÃO

Os princípios de Anastas e Warner (**Figura 3**) sugerem, entre outros fatores, tais como a prevenção de desperdícios de reagentes e solventes, a diminuição ou substituição do uso de substâncias tóxicas, a adequação dos processos químicos a temperaturas e pressões brandas, a recuperação e o reaproveitamento de matéria-prima não consumida e o uso de reações catalisadas frente a reações estequiométricas, pois, são importantes e relevantes para o desenvolvimento de processos químicos ambientalmente mais amigáveis [7,8].

OS 12 PRINCÍPIOS DA QUÍMICA VERDE

1	Prevenir a geração de resíduos é melhor do que tratá-los.
2	Nos processos químicos, deveriam ser desenvolvidos métodos para se incorporar todos os materiais do processo ao produto final.
3	Nos processos químicos, deveriam ser desenvolvidos métodos para se usar ou gerar substâncias de baixa toxicidade ao humano e meio ambiente.
4	Os produtos químicos deveriam ser desenvolvidos para preservar sua eficácia e função enquanto seja reduzida a sua toxicidade.
5	As substâncias auxiliares (solventes, agentes de separação) deveriam ser evitadas quando possível e inofensivas quando utilizadas.
6	Os requisitos energéticos deveriam ser reconhecidos para que os seus impactos ambientais e econômicos sejam minimizados.
7	As matérias primas deveriam ser renováveis no lugar daquelas não renováveis que são empregadas.
8	Derivatizações desnecessárias deveriam ser evitadas sempre que possível.
9	Reagentes catalíticos são melhores que os reagentes estequiométricos.
10	Os produtos químicos deveriam ser desenvolvidos para no fim de sua função não persistirem no meio ambiente e ser degradados a produtos inócuos.
11	Os métodos analíticos deveriam ser desenvolvidos para o monitoramento em tempo real da formação de substâncias tóxicas .
12	As substâncias usadas em processos químicos deveriam ser escolhidas para minimizar o potencial de acidentes.

Figura 3. Resumo dos 12 princípios da química verde, propostos em 1998 por Anastas e Werner [7,8].

Anastas e Williamson realizaram em 2001 uma revisão referente ao nono princípio da química verde (Figura 3). Esse princípio se refere ao uso de reações catalisadas em detrimento às estequiométricas [8]. Reações catalisadas apresentam vantagens econômicas, sociais e funcionais, pois propiciam a redução do uso de solventes e reagentes, assim como o abrandamento das condições de reação, tornando o processo químico mais eficiente. O uso de reações catalisadas pode levar a minimização da quantidade de resíduos e subprodutos formados, possibilitando seletividade e especificidade ao produto desejado. Em suma, os trabalhos de Anastas *et al.* [7,8] apontam as reações catalisadas como uma alternativa que leva ao desenvolvimento sustentável de processos químicos que são mais ambientalmente amigáveis.

Para as reações de oxidação de compostos orgânicos, os catalisadores que mais se destacam, devido a eficiência e robustez, são os compostos baseados em íons metálicos como sais de Titânio(IV), Vanádio(V), Manganês(IV) ou Molibdênio(IV) mediante ao uso de oxidantes como o peróxido de hidrogênio, hipoclorito de sódio, iodosilbenzeno e alquil hidroperóxidos [9,10]. Um exemplo de reação de oxidação que pode ser catalisada por compostos metálicos é apresentada na **Figura 4**.



Figura 4. Esquema representativo de uma reação catalítica de epoxidação do propileno ao propilenóxido utilizando um alquil hidroperóxido como oxidante, o sólido $\text{Ti}^{4+}/\text{SiO}_2$ como catalisador e operando a 120 °C [9,10].

Nos mecanismos gerais propostos para as reações de oxidação de compostos orgânicos (epoxidação, hidroxilação etc.) catalisadas por espécies contendo íons metálicos, pode ocorrer a formação de uma espécie oxidante ativada metal-oxigênio de alta valência que pode ser da classe dos peroxometal ou oxometal [9,10]. Assim, a espécie oxidante ativada de alta valência geralmente é associada a oxidação do substrato, como mostrado na **Figura 5** abaixo.

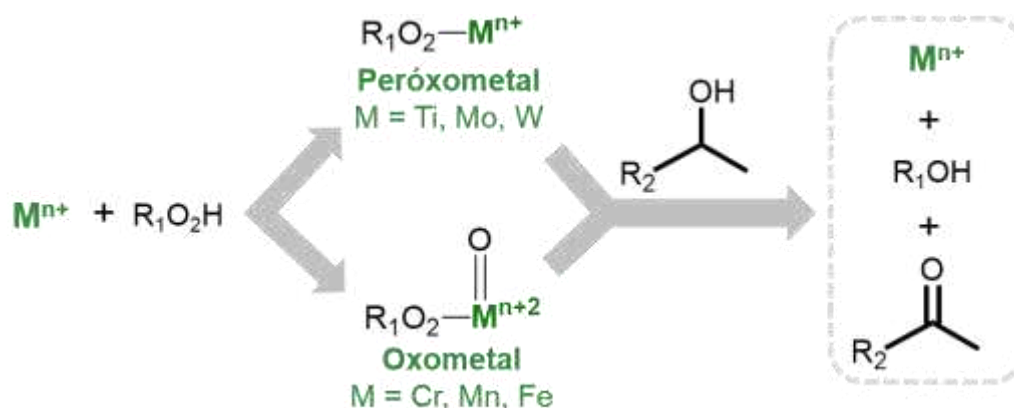


Figura 5. Esquema representativo da formação de espécies catalíticas ativadas peroxometal e oxometal de alta valência e suas atuações na oxidação de um álcool secundário.

1.3. METALOPORFIRINAS COMO CATALISADORES DE OXIDAÇÃO

Compostos de coordenação de diferentes metais têm sido investigados como catalisadores de reações de oxidação. Por exemplo, o bis(acetilacetato)oxovanádio(IV), o bis(acetilacetato)oxotitânio(IV) e o polioxomolibdato de amônio foram investigados como catalisadores na oxidação de álcoois [9,10]. Nesse contexto, os compostos de coordenação formados por íons metálicos de alta valência e ligantes macrocíclicos são amplamente estudados como catalisadores em reações de oxidação, visto que mediante oxidante doador de oxigênio, podem formar espécies oxigênio-metal termodinamicamente mais estáveis o que gera maior atividade catalítica [9]. Um exemplo desses compostos de coordenação são as metaloporfirinas sintéticas [10].

As metaloporfirinas sintéticas (MP) (**Figura 6**) são modelos bioinspirados da família de enzimas do citocromo P450 [11–14]. Essa família de enzimas apresenta um grupo prostético com uma ferro(III)protonporfirinalX e pode atuar como catalisador de reações de oxidação de compostos orgânicos. Sendo que a quimioseletividade e eficiência nessas reações é regulada pelo envoltório proteico e pelo ligante axial do complexo ferro(III)protonporfirinalX, comumente um resíduo de aminoácido com grupo ligante cisteinato que, de maneira geral, ataca o ferro(III) e favorece a clivagem heterolítica do oxidante (seja O_2 ou H_2O_2) resultando na formação de uma espécie catalítica ativa capaz de oxidar compostos orgânicos.

Dessa forma, o desenvolvimento de MP sintéticas visa reproduzir e mimetizar a atividade catalítica da família de enzimas do citocromo P450. Nesse contexto, as MP mostram-se como bons catalisadores em reações de oxidação de compostos orgânicos visto a sua capacidade de formar espécies catalíticas ativas de alta valência na presença de oxidante doador de oxigênio (seja RO_2H ou H_2O_2 ou $PhIO$), como as espécies ferrilporfirina e manganilporfirina.

Os sistemas catalíticos homogêneos baseados em MP atuam de forma eficiente e seletivamente na produção de uma variedade de compostos industrialmente importantes. Contudo, a utilização em larga escala é limitada por diversos fatores, tais como a solubilidade no meio de reação, a desativação por degradação ou envolvimento do composto de coordenação em reações secundárias, tal como dimerização e a dificuldade de recuperação da MP do meio de reação para posterior reúso [11–14]. Tais problemas limitam os estudos em escala e consequentemente o uso de MP de maneira mais abrangente, tornando a proposta de utilização em processos catalíticos homogêneos muitas vezes economicamente inviáveis.

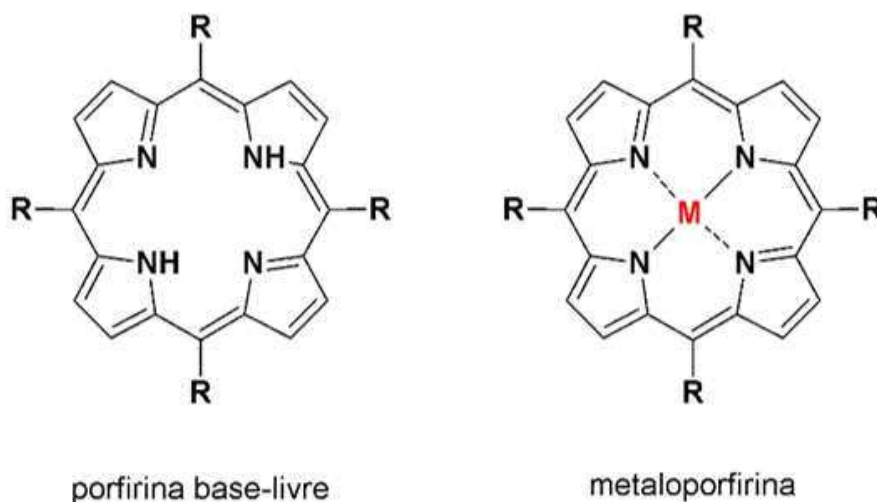


Figura 6. Representação da estrutura de uma porfirina base-livre e de uma metaloporfirina genérica, ambas *meso*-substituídas (R = substituintes meso).

A imobilização de MP em suportes inorgânicos rígidos e inertes tem sido investigada como uma alternativa viável e muitas vezes de baixo custo, para minimizar os problemas apresentados pelo uso desses complexos em catálise homogênea, visto que, com o isolamento do centro metálico devido à imobilização do complexo em um suporte rígido, os problemas referentes às reações bimoleculares que podem ocorrer em solução passam a ser minimizados, além de favorecer o processo de recuperação do catalisador do meio de reação e posterior reuso [14–17].

Dentre os suportes inorgânicos mais investigados para a imobilização de complexos, destacam-se a sílica [19–24] e os compostos lamelares naturais e sintéticos a exemplo das argilas trocadores de cátions [25–29], os hidroxissais lamelares [15–18], os hidróxidos duplos lamelares [29–34] e os óxidos de metais de transição.

1.4. SÍLICA MESOPOROSA COMO SUPORTE PARA CATALISADORES

Materiais porosos, a exemplo da sílica mesoporosa, zeólitas, MOFs (metal organic framework) dentre outros materiais, vêm sendo amplamente estudados como suportes para a imobilização de catalisadores, devido a alta estabilidade, elevada área superficial e volume de poro apreciável [36–39].

De acordo com a IUPAC os materiais porosos podem ser divididos em três classes com base no seu diâmetro de poro: microporosos (com diâmetro de poro < 2 nm), mesoporoso (entre 2-50 nm) e macroporoso (> 50 nm) [36].

Os materiais mesoporosos baseados em sílica foram descobertos por pesquisadores da Mobil Oil Corporation em 1992, os quais foram denominados como família M41S [37]. Desde então novos sólidos mesoporosos vêm sendo sintetizados, dentre eles a sílica mesoporosa com estrutura hexagonal altamente ordenada, SBA-15, a qual possui uma rede hexagonal de mesoporos com diâmetro de aproximadamente 6 nm, e com área superficial elevada na faixa de 800 m²/g [36–39].

Vários tipos de sílica mesoporosa podem ser preparadas e esses tipos dependem das condições de síntese, do precursor de sílica ou do tamanho da cadeia do direcionador orgânico, que controla o tamanho do mesoporo da estrutura mesoporosa regular. Estes materiais possuem propriedades físicas interessantes que os tornam potencialmente atrativos como suportes para catalisadores, como a elevada área superficial e o tamanho de poro uniforme. Tais fatores podem levar à obtenção de canais no material de tal forma a favorecer o acesso e imobilização de um catalisador [37–39].

Na última década, a sílica mesoporosa SBA-15 vem sendo utilizada como suporte para catalisadores como as MP. Por exemplo, Zhu *et al.* [37] imobilizaram uma manganês(III)porfirina (MnP) na sílica SBA-15 e utilizaram o sólido como catalisador da reação de degradação oxidativa do pentabromofenol na presença de substâncias húmicas que são inibidores dessa reação. Nesse trabalho, a MnP foi imobilizada no interior dos poros da sílica SBA-15 e por isso não sofreu inibição da sua atividade catalítica pelas substâncias húmicas, além disso, realizou a oxidação do pentabromofenol com eficiência.

Pinto *et al.* [24] imobilizaram uma MnP na sílica SBA-15 quimicamente modificada por 3-cloropropil-trimetoxisilano e utilizaram o sólido como catalisador da reação de oxidação do cicloexano. Nesse trabalho, o sólido catalisador foi eficiente e seletivo na oxidação do cicloexano com seletividade ao cicloexanol.

Ucoski *et al.* [23] também imobilizaram uma MnP na sílica SBA-15 e utilizaram o sólido como catalisador das reações de oxidação do cicloocteno, cicloexano e hexano. O sólido catalisador foi eficiente e seletivo nas reações de oxidação citadas anteriormente, principalmente na oxidação do hexano que apresentou uma seletividade não usual ao álcool primário 1-hexanol possivelmente devido ao acesso preferencial do hexano à manganês porfirina nos poros da sílica SBA-15 (**Figura 7**).

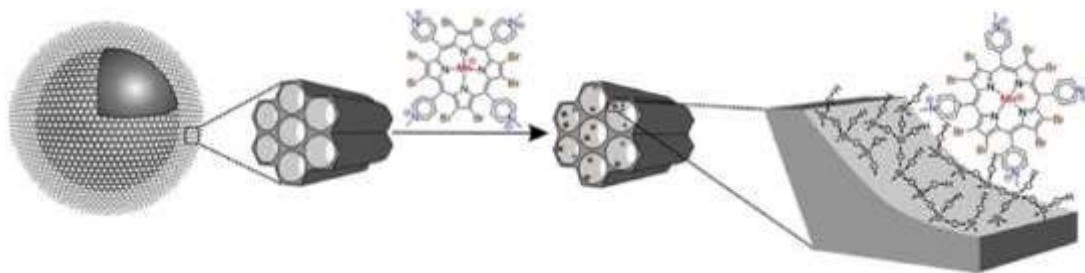


Figura 7. Representação esquemática da imobilização da MnP nos mesoporos da sílica SBA-15 [23].

Em todos os trabalhos citados acima, a sílica mesoporosa SBA-15 atuou como suporte para a imobilização de espécies metaloporfirínicas. Além disso, a SBA-15 foi fundamental para proteção das MP de degradação oxidativa e para prevenção de interações bimoleculares entre as MP. Também o suporte SBA-15 teve influência nos resultados catalíticos apresentados, no trabalho de Zhu *et. al.* [37] a SBA-15 evitou a inibição das espécies MP pelas substâncias húmicas o que possibilitou bom resultado catalítico e no trabalho de Ucoski *et. al.* [23] as MP poderiam estar imobilizadas nos poros da SBA-15 o que proporcionou um resultado catalítico não usual na oxidação do hexano com seletividade ao 1-hexanol. Esses resultados corroboram a afirmação de que os sólidos porosos são bons suportes para as MP.

1.5. COMPOSTOS LAMELARES COMO SUPORTES PARA CATALISADORES

Compostos lamelares são constituídos de estruturas formadas pelo empilhamento de unidades bidimensionais conectadas entre si por forças de ligação fracas [39–51]. Um exemplo clássico de um composto lamelar é a estrutura da grafita.

Uma propriedade importante da maioria dos sólidos lamelares está na habilidade de reter moléculas com cargas elétricas opostas aos das lamelas do sólido, quando essas lamelas são carregadas, o que pode ocasionar expansão ou contração do espaço interlamelar [39–51] e viabilizar o uso desses sólidos para diversos fins, dentre eles atuar como trocadores de carga.

Desse modo, compostos lamelares despertam a atenção por seu potencial uso industrial e o grande atrativo para sua utilização é a possibilidade de se modificar o espaçamento interlamelar, se que seja destruído o ordenamento das camadas, sendo que esta modificação pode ser controlada a fim de se obter materiais com diferentes composições [39–51]. Além disso, os compostos lamelares podem ser

submetidos a processos de esfoliação, reações de intercalação de moléculas e de troca iônica, funcionalização de superfície, dentre outras [39–51].

De um modo geral, os compostos lamelares podem ser classificados, de acordo com suas cargas elétricas, em compostos carregados negativamente (trocadores de cátions), carregados positivamente (trocadores de ânions) e compostos neutros.

Dentre os compostos carregados positivamente, os hidroxissais lamelares (HSL) e os hidróxidos duplos lamelares (HDL) correspondem a classes de compostos que vêm sendo estudadas com mais ênfase nos últimos anos [39–51], sendo promissores para utilização como suporte inorgânico, principalmente de espécies catalíticas [15–18,31,34,35].

Os primeiros relatos sobre a síntese dos hidróxidos duplos lamelares (HDL) são encontrados no começo do século XX por Feiknecht [41]. No seu experimento, Feiknecht reagiu soluções dos sais de metais em estado de oxidação II e III com uma base, obtendo um sólido branco [41].

Os HDL possuem lamelas carregadas positivamente contendo íons de diferentes metais coordenados na sua estrutura lamelar, dependendo da composição química do sólido. O sólido possui lamelas separadas por uma distância basal e, para manter a eletroneutralidade, o domínio interlamelar deve ser ocupado por um número adequado de ânions, geralmente hidratados (**Figura 8**).

Esses compostos são representados pela fórmula geral $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}A^{m-}_{x/m} \cdot nH_2O$, onde M^{2+} pode ser um íon dos metais Mg, Ni, Co, Zn ou Cu e M^{3+} pode ser um íon dos metais Al, Cr ou Fe. Na fórmula representativa “A” é o ânion interlamelar com carga m^- [46,47].

A variação da razão molar entre os cátions di e trivalentes nos HDL (M^{2+}/M^{3+}) pode ocorrer em uma faixa de 1 a 6 e, na fórmula geral, essa faixa corresponderia a variação de $0,14 \leq x \leq 0,5$. Entretanto, para se obter um material puro e cristalino, os estudos recomendam a faixa ideal da razão (M^{2+}/M^{3+}) igual a 2 a 4, na fórmula geral, correspondente a variação de $0,2 \leq x \leq 0,34$. Essa variação é um fator determinante na densidade de carga na lamela do HDL, uma vez que a substituição de alguns cátions bivalentes por cátions trivalentes na preparação do HDL dá origem ao excesso de carga positiva presente nas lamelas. Alterando-se a razão entre M^{2+}/M^{3+} , muda-se o grau em que a lamela está positivamente carregada, visto que uma baixa razão M^{2+}/M^{3+} implicará em lamelas altamente carregadas positivamente [29,45].

Os ânions intercalantes dos HDL mais comuns preparados são aqueles bivalentes (carbonato ou sulfato) ou monovalentes (hidróxido, cloreto ou nitrato). A natureza desses íons intercalantes, como por exemplo, sua carga e o seu tamanho, influencia a formação do HDL quanto a ele ser mais ou menos estável com relação

aos processos de troca iônica. Por exemplo, um HDL intercalado com íons NO_3^- será mais suscetível à troca iônica que um HDL intercalado com íons CO_3^{2-} [29,44,45,49].

A preparação de HDL tem sido amplamente reportada na literatura e eles podem ser facilmente obtidos, sendo a sua síntese em geral é de baixo custo [43,48,49]. Sua aplicação é bastante abrangente na química, por exemplo, como agentes trocadores de íons [48], adsorventes [47], catalisadores [51], retardantes de chamas [50], ou com aplicações biológicas e medicinais [52], dentre outras, o que torna a sua preparação e o seu estudo muito interessante.

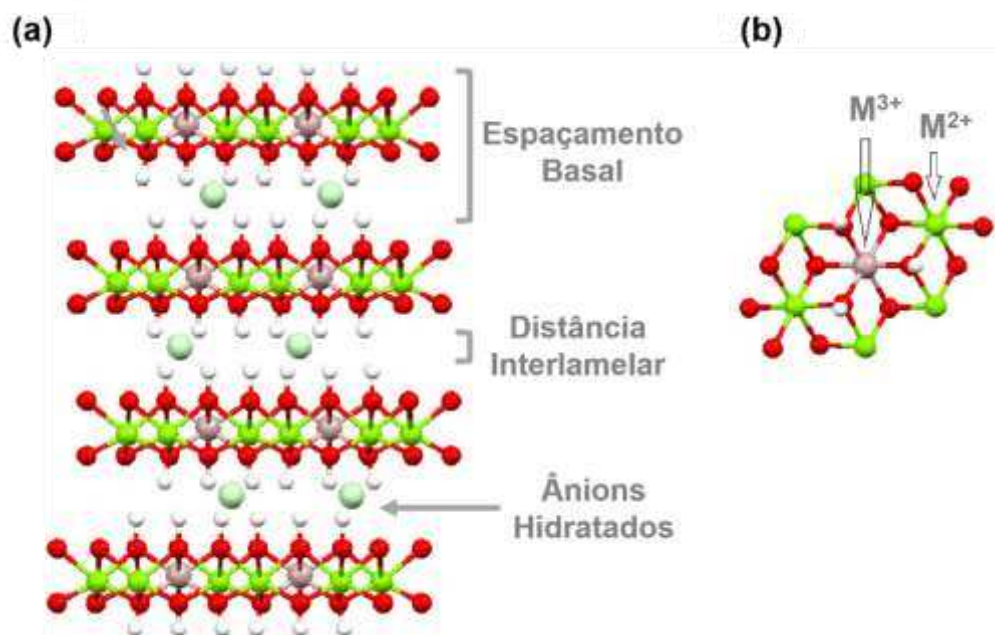


Figura 8. Representação esquemática da estrutura do HDL Zn/Al (2:1) com vista lateral (a) e vista do topo (b).

Os HSL possuem lamelas carregadas positivamente contendo íons de metais bivalentes coordenados em modos octaédricos e tetraédricos na sua estrutura lamelar, dependendo da composição química do sólido. O sólido possui lamelas separadas por uma distância basal e, para manter a eletroneutralidade, no domínio interlamelar deve ter um número adequado de ânions, geralmente hidratados, que podem estar interagindo com as lamelas por interações eletrostáticas e forças fracas de van der Waals ou podem estar coordenados ao metal da lamela (**Figura 9**).

Esses compostos são representados pela fórmula geral $\text{M}^{2+}(\text{OH})_{2-x}(\text{A}^{m-})_{x/m} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, onde M^{2+} pode ser um íon dos metais Mg, Ni, Zn, Ca, Cd, Co, Cu e o A^{m-} representa o contra ânion interlamelar com a carga m^- . Os ânions intercalantes dos HSL comumente são aqueles monovalentes (cloreto, nitrato e acetato) ou bivalente

(sulfato e carbonato). Sendo que o tamanho e cargas desses ânions influencia na distância interlamelar nos HSL.

A preparação dos HSL já foi amplamente reportada na literatura e eles podem ser facilmente obtidos pela metodologia de precipitação de íons metálicos M^{2+} com solução alcalina, sendo que nesse processo sintético o fator mais importante é o controle da razão molar OH/M^{2+} , pois o excesso de solução alcalina pode levar a solubilização do HSL e formação de subprodutos óxidos metálicos indesejados.

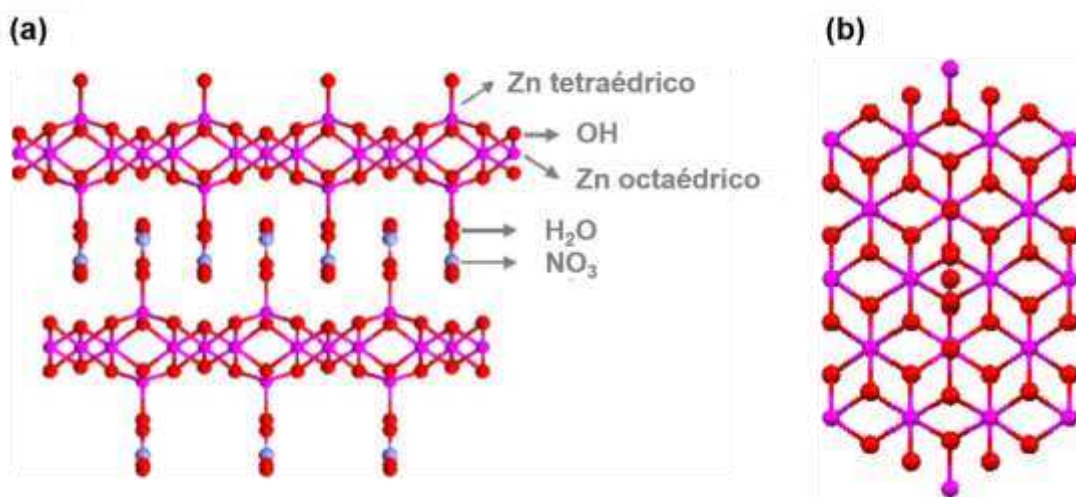


Figura 9. Representação esquemática da estrutura do Hidróxido Nitrato de Zinco (HNZ) com vista lateral (a) e vista do topo (b).

Os HDL e os HSL já foram amplamente estudados como suportes para MP em nosso grupo de pesquisa. Por exemplo, Halma *et al.* [34], em 2008, realizaram a intercalação de ferro(III)porfirinas (FeP) aniônicas entre as lamelas do HDL (Zn/Al) via síntese do HDL *in situ* a FeP. Os sólidos resultantes (FeP-HDL) foram estudados como catalisadores na reação de oxidação do cicloocteno e cicloexeno por iodosilbenzeno (PhIO) conduzindo a ótimos rendimentos na epoxidação dos alcenos.

Machado *et al.* [15], em 2010, realizaram a imobilização de FeP aniônicas em HNZ (**Figura 10**) e utilizaram esses sólidos (FeP-HNZ) na oxidação do cicloocteno com alto rendimentos ao ciclooctenóxido e oxidação do cicloexano com seletividade à cicloexanona. Tais exemplos demonstram algumas das possibilidades de imobilização de MP aniônicas em sólidos lamelares.

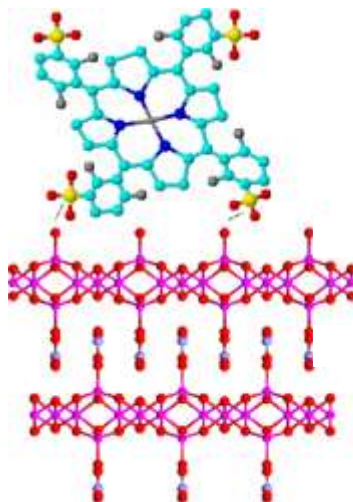


Figura 10. Representação esquemática da imobilização de uma MP no composto hidroxissal lamelar HNZ [15].

1.6. ÓXIDO DE TUNGSTÊNIO COMO SUPORTE PARA CATALISADORES

O trióxido de tungstênio (WO_3) é um óxido muito conhecido por apresentar vários polimorfos, passando por diferentes transições de fase cristalina como a fase monoclinica, ortorrômbica, tetragonal e hexagonal [53,54].

A estrutura mais comum para o óxido de tungstênio é constituída por unidades de octaedros, com o átomo central de tungstênio(VI) coordenado a seis átomos de oxigênio, sendo que cada octaedro compartilha os átomos de oxigênio dos vértices, formando uma rede tridimensional [54]. Na **Figura 11**, se observa uma representação de uma estrutura cristalina do trióxido de tungstênio hidratado, na qual os octaedros [WO_6] têm a substituição dos ligantes oxo por ligantes aquo e, além disso, se tem também a presença de água interlamelar [55–57].

O trióxido de tungstênio (WO_3) é um intermediário no método de obtenção do W metálico. Em 1990 Brookes apresentou um método para se obter o tungstênio metálico a partir do mineral Scheelita que é composto de CaWO_4 [53]. De acordo com esse autor, pelo tratamento do mineral com um ácido é possível se obter o ácido tungstico sólido (H_2WO_4) que, quando dissolvido em amônia aquosa (NH_3), pode ser recristalizado como tungstato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$). Por sua vez, o $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ quando aquecido a 50 °C forma a fase paratungstato de amônio $(\text{NH}_4)_{10}(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ que quando calcinado acima de 500 °C resulta no trióxido de tungstênio (WO_3). Então, por meio da redução do WO_3 com gás hidrogênio (H_2) a 1100 °C se obtém o W metálico (**Figura 12**).

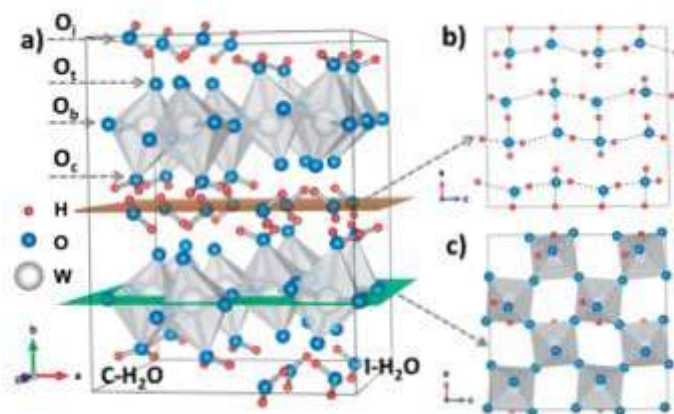


Figura 11. Representação esquemática da estrutura cristalina do óxido de tungstênio(VI) hidratado. a) Os átomos de oxigênio denominados de O_c , O_b , O_t e O_i respectivamente representam os átomos de oxigênio de moléculas de água coordenadas, oxigênio compartilhado na rede cristalina, oxigênio terminal e oxigênio em água interlamelar. As denominações $C-H_2O$ e $I-H_2O$ denotam moléculas de água coordenadas e água interlamelares. (b) Rede de ligação de hidrogênio entre as moléculas de água do composto. (c) Representação das camadas de octaedros de óxido de tungstênio. Em todas as figuras os prótons são mostrados em vermelho, o oxigênio em azul, o íon tungstênio (VI) em branco e a espécie WO_6 como um octaedro em cinza [57].

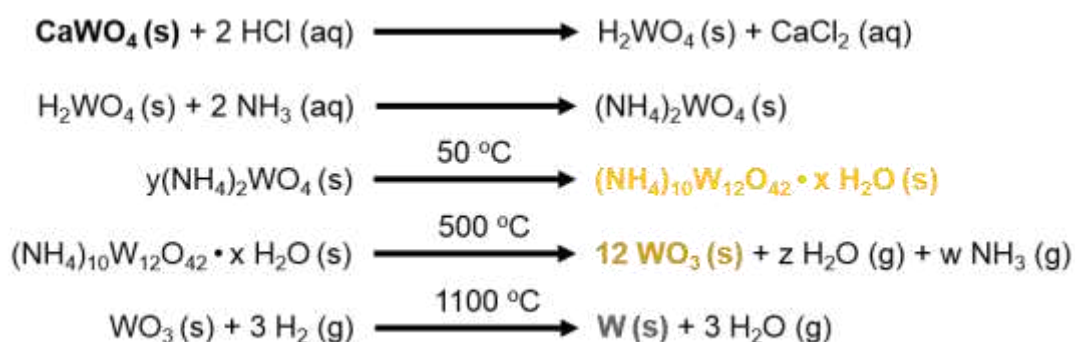


Figura 12. Conjunto de equações químicas representativas das reações para a obtenção do trióxido de tungstênio (WO_3) e tungstênio metálico (W) a partir do mineral Scheelita (CaWO_4) [57].

Os polimorfos do WO_3 são interessantes suportes para a imobilização de catalisadores como as MP, pois têm alta estabilidade mecânica e térmica, assim como propriedades texturais interessantes a exemplo da elevada área superficial [52–56]. Tais sólidos são ideais para a imobilização de espécies catiônicas por apresentarem em sua superfície densidade de carga negativa.

Além disso, o WO_3 pode ser utilizado como catalisador ácido de processos heterogêneos como, por exemplo, em reações de esterificação e transesterificação realizando a ativação de grupamentos carbonílicos [58–60], pois o WO_3 apresenta características ácidas, apresentando sítios ácidos de Brønsted-Lowry ($-\text{W}-\text{O}-\text{H}$) e de Lewis ($-\text{W}^{6+}$). Como exemplo disso, Peruzzolo *et al.* [58] prepararam um catalisador baseado em espécies de tungstênio imobilizadas em uma sílica comercial mesoporosa e usaram esse sólido na reação de esterificação do ácido palmítico com metanol, obtendo resultados de até 90% de conversão ao palmitato de metila, com a possibilidade de reúso do catalisador por até quatro ciclos catalíticos. A caracterização espectroscópica (espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X) do catalisador sugeriu a formação de óxido de tungstênio sobre a sílica, com o tungstênio em dois estados de oxidação distintos W^{5+} e W^{6+} , o que possivelmente influenciou na acidez do catalisador e consequentemente na eficiência catalítica na reação de esterificação [58].

1.7. CATÁLISE HETEROGÊNEA E PROCESSOS *ONE-POT*

Os processos *one pot* são muito utilizados para a transformação química de reagentes simples e baratos a produtos complexos de alto valor agregado por meio de múltiplas reações catalisadas em uma única etapa de processamento [61].

Os processos *one pot* são classificados em categorias que incluem as reações em Cascata, Dominó ou Tandem. Tais categorias de reações químicas são utilizadas para designar se a transformação do substrato orgânico ao respectivo produto ocorre por meio de dois ou mais processos catalíticos individuais em uma única etapa de processamento (**Figura 13**) [61].

Segundo Fogg e Santos [61], as reações Tandem descrevem processos catalíticos acoplados, nos quais as transformações catalíticas ocorrem em dois ou mais processos de mecanismos distintos. As reações Tandem podem ser classificadas em subcategorias como Tandem assistida, Tandem ortogonal e Auto-Tandem [62–66]. Nos últimos anos, as reações Tandem têm sido amplamente utilizadas em transformações químicas de precursores simples a produtos complexos por meio do uso de dois ou mais catalisadores distintos em uma única etapa de processamento [67–69].

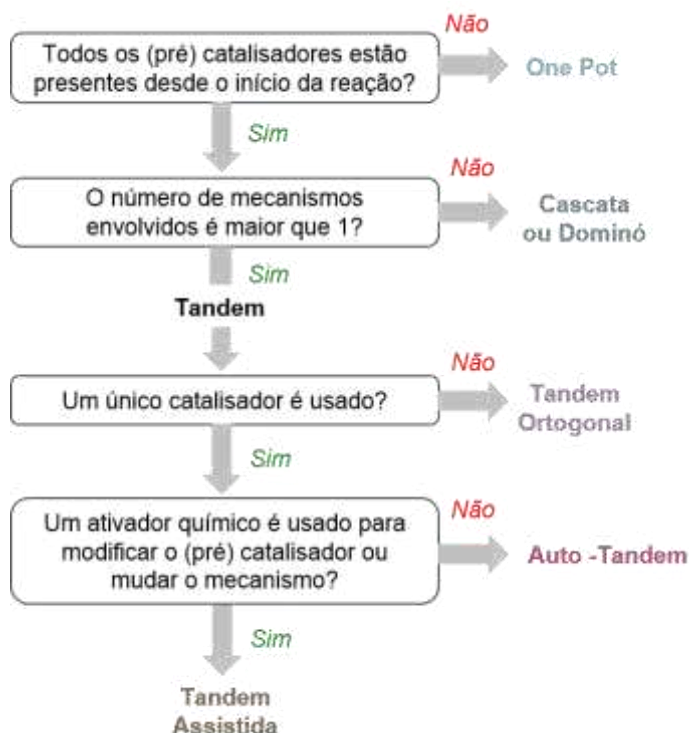


Figura 13. Fluxograma simplificado da classificação dos processos *one pot* proposta por Fogg e Santos [61].

Comumente os processos Tandem utilizam a catálise heterogênea visto a estabilidade termodinâmica dos catalisadores sólidos em comparação a sistemas homogêneos e a sua facilidade da separação do meio de reação para reciclagem e posterior reúso. Por exemplo, nas últimas décadas têm sido reportado o uso de compostos de coordenação e enzimas suportadas em sólidos (óxidos de metais, polímeros, compostos lamelares etc.) visto a eficiência e seletividade desses catalisadores [70-73].

Em 2018, Dias *et al.* [71] reportaram a preparação de catalisadores sólidos baseados na imobilização de duas metaloporfirinas, uma manganês porfirina e uma cromo porfirina, em um nanocompósito magnético de magnetita/sílica (MNP@SiO₂), tais catalisadores foram denominados MNP@SiO₂-8Mn e MNP@SiO₂-4Cr, respectivamente. Então, esses catalisadores foram empregados em uma reação sequencial Tandem-ortogonal de síntese de um carbonato cíclico a partir de uma olefina. Para essa finalidade, inicialmente foi realizada a oxidação catalítica de uma olefina com oxigênio molecular como agente oxidante e o sólido MNP@SiO₂-8Mn como catalisador, obtendo-se o respectivo epóxido como produto majoritário. Na sequência se realizou uma ciclo adição de CO₂ ao epóxido usando o sólido MNP@SiO₂-4Cr como catalisador para se obter o carbonato cíclico (**Figura 14**).

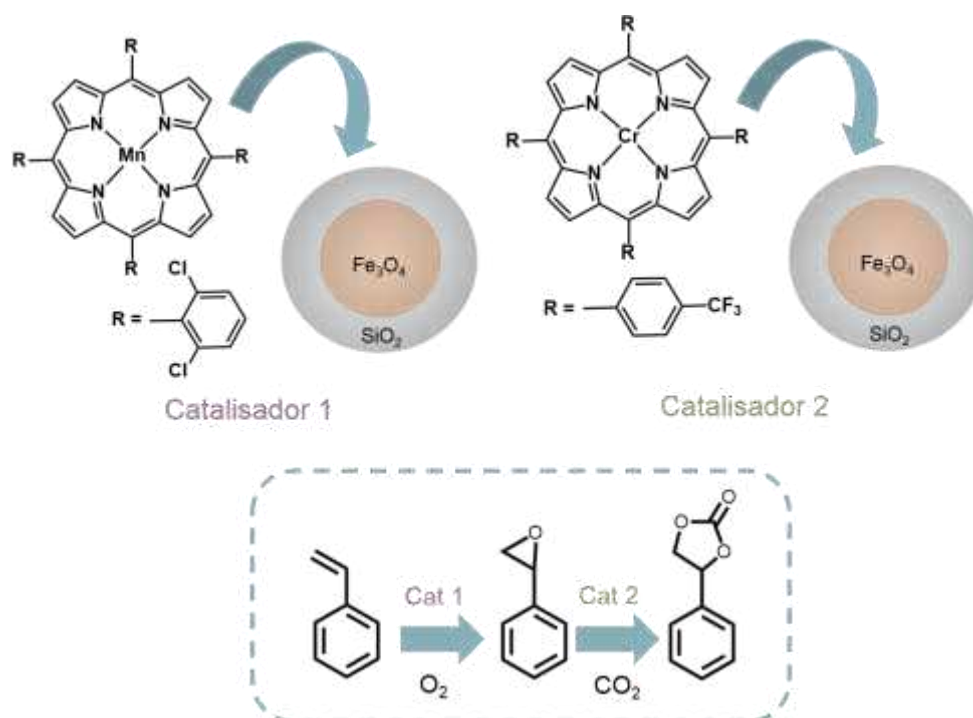


Figura 14. Representação esquemática dos catalisadores sólidos MNP@SiO₂-8Mn e MNP@SiO₂-4Cr e o uso desses catalisadores na reação sequencial Tandem-ortogonal de epoxidação/ciclo adição do CO₂ para a preparação de carbonato cíclico a partir de olefina [71].

Dentre as reações Tandem, aquela que envolve menos etapas de operações unitárias, sendo igualmente eficiente, é a Auto-Tandem. Como mostrado na Figura 11, para o processo *one pot* se enquadrar na classe Auto-tandem é necessário o uso de um catalisador multifuncional que possa operar em diferentes transformações químicas.

Em 2014, Xue *et al.* [44] reportaram a preparação de um catalisador sólido baseado na imobilização simultânea de uma ferro porfirina e a enzima glucose oxidase em folhas de grafeno (**Figura 15**). Esse catalisador foi empregado em uma reação sequencial Auto-Tandem para a síntese de compostos do tipo nitroxil (HNO) a partir da oxidação de L-arginina. A primeira etapa da reação sequencial contemplou a oxidação da glucose com o oxigênio molecular como agente oxidante e a enzima glucose oxidase como catalisador, resultando nos produtos gluconolactona e peróxido de hidrogênio. Em seguida, a segunda etapa da reação consistiu na oxidação da L-arginina com peróxido de hidrogênio como agente oxidante e a ferro porfirina como catalisador, para se obter como produtos os compostos nitroxil (HNO), como mostrado na **Figura 15**.

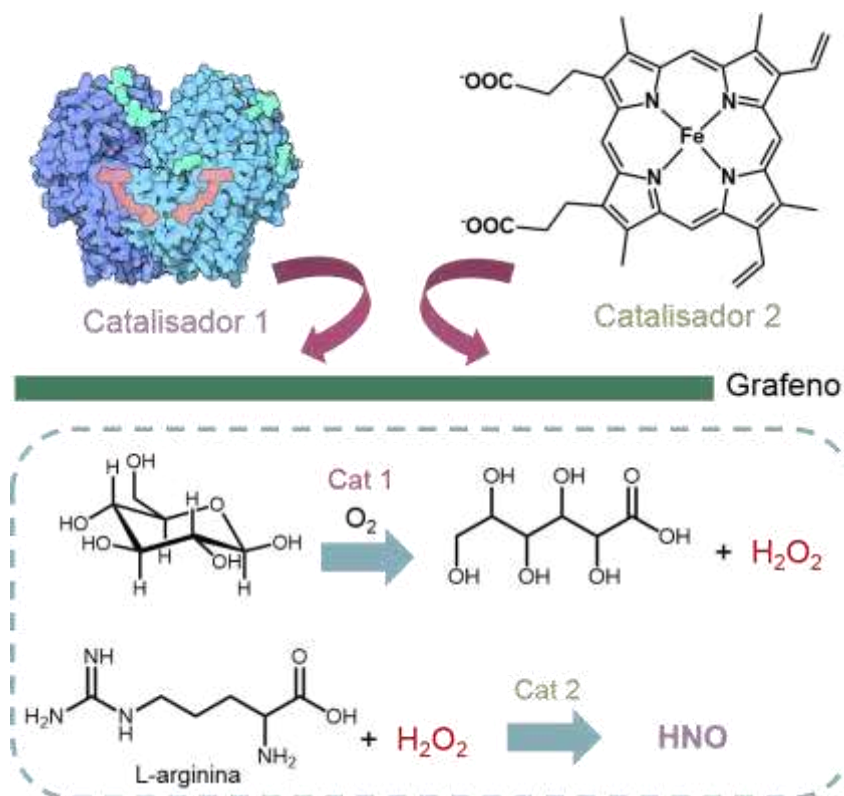


Figura 15. Representação esquemática do catalisador sólido baseado na imobilização simultânea de uma ferro porfirina e a enzima glucose oxidase em grafeno e o uso desse catalisador em uma reação sequencial Auto-Tandem [44].

Nesse trabalho é proposto o desenvolvimento de catalisadores multifuncionais baseado no complexo manganês(III) porfirina $Na_4[Mn(TDFSPP)(H_3C_2O_2)]$ suportada em sólidos inorgânicos de sílica/ WO_3 /(material lamelar) que também possam atuar como catalisadores agindo em conjunto em reações únicas e sequenciais *one pot*.

Uma reação catalítica única que será investigada nesse trabalho, como reação prova de conceito, é a reação de oxidação do cicloexano com iodosilbenzeno, utilizando o sólido sílica/ WO_3 /(material lamelar)/MnP como catalisador (**Figura 16**). Nessa reação espera-se que a MnP suportada seja responsável pela atividade catalítica.

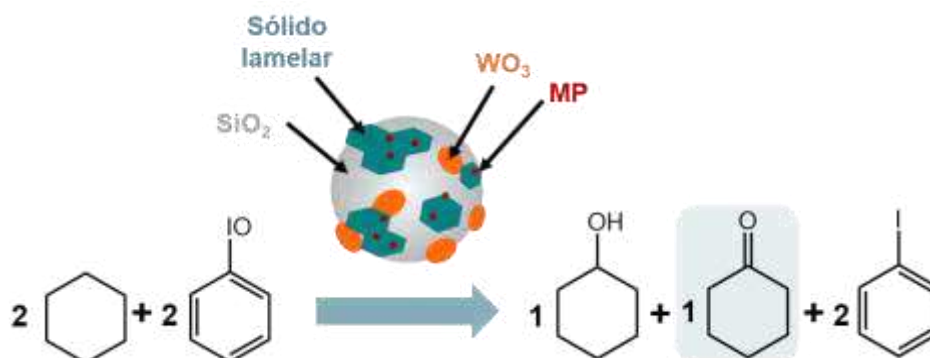


Figura 16. Representação esquemática da reação de oxidação do cicloexano catalisada pelo sólido sílica/WO₃/(material lamelar).

Na sequência, outra reação catalítica que será investigada é a acetalização da cicloexanona com metanol, utilizando também o sólido sílica/WO₃/(material lamelar)/MnP como catalisador (**Figura 17**). Nessa reação espera-se que os sítios ácidos do suporte sílica/WO₃/(material lamelar) sejam os principais responsáveis pela atividade catalítica.

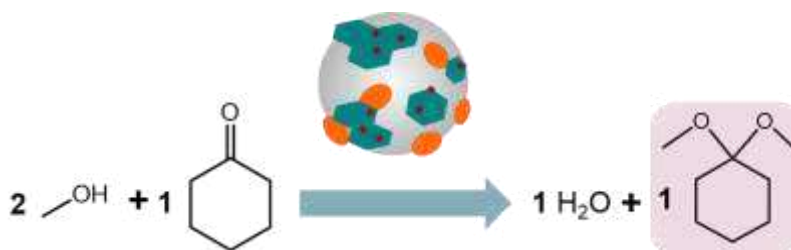


Figura 17. Representação esquemática da reação de acetalização da cicloexanona com metanol catalisada pelo sólido sílica/WO₃/(material lamelar).

Além disso, será investigada, se possível, uma reação sequencial Tandem assistida contemplando as reações únicas citadas anteriormente (**Figura 18**) utilizando o sólido multifuncional sílica/WO₃/(material lamelar)/MP como catalisador.

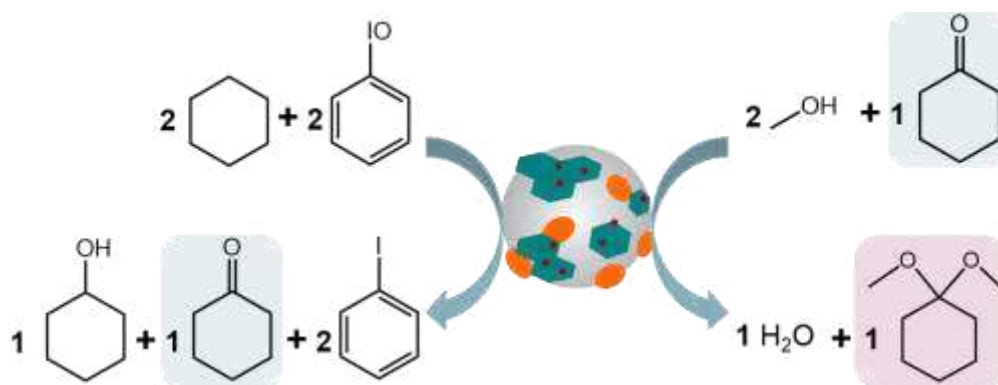


Figura 18. Representação esquemática da reação sequencial prova de conceito envolvendo a oxidação do cicloexano por iodosilbenzeno seguida da acetalização da cicloexanona por metanol, catalisada pelo sólido sílica/ WO_3 /(material lamelar)/MP.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Preparar catalisadores sólidos multifuncionais baseados em uma metaloporfirina imobilizada em suportes inorgânicos previamente preparados pela interação de sílicas, óxidos e compostos lamelares (sílica/ WO_3 /composto lamelar) e caracterizá-los por técnicas espectroscópicas (FTIR, Raman, UVVIS e RPE), microscopias eletrônicas (MEV e MET) e difração de raios X (DRX) para em seguida, aplicá-los em reações de oxidação do cicloocteno e cicloexano, acetalização da cicloexanona com álcoois de cadeia alifática (metanol, etanol, propanol e butanol) e em uma reação sequencial Tandem assistida prova de conceito que envolve a oxidação do cicloexano a cicloexanona e acetalização da cicloexanona com metanol.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar e purificar a porfirina base livre neutra [$\text{H}_2(\text{TDFPP})$] (5,10,15,20-tetrakis-(2,6-difluorofenil)porfirina) e caracterizá-la por FTIR, RMN e UVVIS.
- Sintetizar a porfirina base livre aniônica $\text{Na}_4[\text{H}_2(\text{TDFSPP})]$ ([5,10,15,20-tetrakis-(2,6-difluoro-3-sulfonatofenil)porfirinato] de sódio) via sulfonação da porfirina neutra [$\text{H}_2(\text{TDFPP})$] e caracterizá-la por FTIR, RMN e UVVIS.
- Sintetizar e purificar a manganês(III)porfirina $\text{Na}_4[\text{Mn}(\text{TDFSPP})(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_3)]$ (5,10,15,20-tetrakis-(2,6-difluoro-3-sulfonatofenil)porfirinato manganês(III)) de sódio e caracterizá-la por FTIR, UVVIS.
- Sintetizar sílicas na morfologia esférica (S) pela metodologia sol-gel e caracterizá-la por FTIR, Raman, DRX, MEV, MET e análise textural BET.
- Sintetizar a sílica mesoporosa (SBA-15) e caracterizá-la por FTIR, Raman, DRX, MEV, MET e análise textural BET.
- Sintetizar o óxido de tungstênio (WO_3), na superfície das sílicas (S ou SBA-15) e caracterizá-lo por FTIR, Raman, DRX, MEV, MET, RPE e análise textural BET.
- Sintetizar o composto lamelar HDL de Zn/Al (2:1) via coprecipitação dos íons Zn/Al a pH constante e caracterizá-lo por FTIR, Raman, DRX, MEV, MET e análise textural BET.
- Sintetizar o composto lamelar hidroxissal hidroxinitrato de zinco (HNZ) e caracterizá-lo por FTIR, Raman, DRX, MEV, MET e análise textural BET.
- Realizar a interação eletrostática entre os compostos lamelares (HDL e HNZ) e os sólidos S/ WO_3 e SBA/ WO_3 via reação mecanoquímica e outras que se mostrarem

adequadas e caracterizar os sólidos resultantes por FTIR, Raman, DRX, MEV, MET, RPE e análise textural BET.

– Imobilizar o complexo $\text{Na}_4[\text{Mn}(\text{TDFSP}) (\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_3)]$ nos sólidos $\text{S}/\text{WO}_3/\text{HDL}$, $\text{SBA}/\text{WO}_3/\text{HDL}$, $\text{S}/\text{WO}_3/\text{HNZ}$, $\text{SBA}/\text{WO}_3/\text{HNZ}$ e caracterizar os sólidos resultantes por FTIR, DRX, MEV, MET, UVVIS e análise textural BET.

– Avaliar a atividade catalítica dos sólidos preparados frente a reação de oxidação do cicloocteno.

– Avaliar a reciclagem e o reuso dos sólidos preparados frente a reação de oxidação do cicloocteno.

– Avaliar a atividade catalítica dos sólidos preparados frente a reação de oxidação do cicloexano.

– Avaliar a reciclagem e o reuso dos sólidos preparados frente a reação de oxidação do cicloexano.

– Avaliar a atividade catalítica dos sólidos preparados frente a reação de acetalização da cicloexanona com metanol.

– Avaliar a reciclagem e o reuso dos sólidos preparados frente a reação de acetalização da cicloexanona com metanol.

– Avaliar a atividade catalítica dos sólidos preparados frente a reação sequencial Tandem assistida prova de conceito que contempla oxidação do cicloexano e acetalização da cicloexanona com metanol.

– Avaliar a reciclagem e o reuso dos sólidos preparados na reação sequencial Tandem assistida que contempla oxidação do cicloexano e acetalização da cicloexanona com metanol.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. MATERIAIS

Todos os equipamentos de pequeno porte utilizados neste trabalho estão listados na **Tabela 2**, assim como, os reagentes utilizados na **Tabela 3**.

Tabela 2. Equipamentos e acessórios utilizados nesse trabalho.

Equipamentos	Observações	Marca/série
Agitador magnético	0 a 1150 rpm	Corning/PC-420D
Bomba de sucção	14 kgf cm ⁻²	Jacuzzi/MA-1CV
Banho termostatzado	0 a 200 °C	Thermo Haake/DC10
Centrifuga	0 a 4000 rpm	CENTRIBIO/80-2B
Chapa de aquecimento	0 a 550 °C	Corning/PC-420D
Estufa	0 a 150 °C	Nevoni
Forno mufla	0 a 1100 °C	SP Labor
Frasco encamisado	500 mL	-
Potenciômetro	0 a 14 ± 0,01 (pH)	BEL/W3B

Tabela 3. Reagentes, solventes e pequenos acessórios utilizados.

Reagentes	Marca	Teor /%
2,6-difluorobenzaldeído ($C_7H_4F_2O$)	Acros	98,0
2,3-dicloro-5,6-diciano-1,4-benzoquinona ($C_8Cl_2N_2O_2$)	Aldrich	98,0
Acetato de manganês tetra-hidratado ($Mn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 4H_2O$)	Cromato	99,0
Acetonitrila (C_2H_3N)	Merck	99,9
Ácido acético glacial ($C_2H_4O_2$)	Carlo Erba	99,7
Ácido clorídrico (HCl)	Panreac	37,0
Ácido nítrico (HNO_3)	Altech	30,0
Ácido sulfúrico (H_2SO_4)	Vetec	95,0
Amônia aquosa (NH_3 aq)	Biotec	28,0
Cicloocteno (C_8H_{14})	Aldrich	95,0
Cicloexano (C_6H_{12})	Carlo Erba	99,5
Cicloexanona ($C_6H_{10}O$)	Synth	99,0
Copolímero Tribloco Pluronic P123	Aldrich	98,0
Cloreto de alumínio ($AlCl_3$)	Vetec	99,0
Cloreto de zinco ($ZnCl_2$)	Vetec	97,0
Diclorometano (CH_2Cl_2)	Alphatec	99,5
Dimetil cicloexanona cetal ($C_8H_{16}O_2$)	Aldrich	99,5
Eterato de trifluoreto de boro ($BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$)	Aldrich	46,5
Grade de cobre FCF300-CU Formvar/Carbon 300 Mesh	Koch	-
Hexano (C_6H_{14})	Synth	100
Hidróxido de sódio (NaOH)	Synth	100
Metanol (CH_4O)	Synth	99,8
Nitrato de zinco hexa-hidratado ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)	Reatec	98,0
Pirrol (C_4H_5N)	Aldrich	98,0
Sephadex SPC 25 (40-120 μm)	Aldrich	-
Sílica gel (SiO_2)	Aldrich	99,0
Tetraetoxissilano (TEOS)	Aldrich	99,0
Triclorometano ($CHCl_3$)	Synth	99,8
Tungstato de sódio di-hidratado ($NaWO_4 \cdot 2H_2O$)	Moderna	99,0

3.2. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

– Análises texturais de adsorção e dessorção de nitrogênio (BET). As medidas de área superficial específica e porosidade foram realizadas utilizando o equipamento NOVA 1000, marca Quantachrome. As amostras foram previamente degaseificadas a 150 °C por 2 horas, utilizando uma massa média de 0,6 g.

– Cromatografia gasosa (CG). As análises de cromatografia para a determinação quantitativa de produtos obtidos nas reações catalíticas foram realizadas no cromatógrafo a gás Hewlett Packard 5890A (detector de ionização em chama) acoplado ao integrador de áreas SHIMADZU C-RGA. Empregou-se uma coluna capilar DB-WAX (J&W Scientific) de 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro e 0,25 µm de espessura do filme. A determinação quantitativa dos produtos de reação foi feita empregando-se o método da padronização interna.

– Cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas (CG-MS). As análises de cromatografia para a determinação qualitativa de produtos obtidos nas reações catalíticas foram realizadas no cromatógrafo a gás do modelo GCMS2010 Plus (Shimadzu®, Japão), hifenado a um espectrômetro de massas em Tandem do tipo triplo quadrupolo TQ8040 e auto amostrador AC 5000. Empregou-se uma coluna capilar SH-Rtx-5MS (Shimadzu) 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro e 0,25 µm de espessura do filme. Aos picos cromatográficos obtidos foram indexados aos espectros de massas.

– Espectroscopia Eletrônica na região do ultravioleta e visível (UVVIS). Os espectros de UVVIS foram registrados em Espectrofotômetro de UVVIS Varian Cary 100 ou HP8452A usando células de quartzo de 1,0 cm de caminho óptico, varrendo-se a faixa entre comprimentos de onda de 200 a 800 nm. Para os espectros dos sólidos foi utilizado o espectrofotômetro Varian Cary 100 e as amostras foram devidamente dispostas em um porta-amostras de teflon (placa circular maciça com um furo raso no qual se adiciona e compacta a amostra) e analisadas pelo método de reflectância difusa de radiação eletromagnética na mesma faixa de varredura que foi utilizada para as amostras em solução.

– Espectroscopia de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES). A análise de ICP-OES foi realizada em um espectrômetro Thermo Scientific

CAP 6500, equipamento disponível no Laboratório de Química Ambiental, no Departamento de Química da UFPR. As amostras foram dissolvidas em ácido nítrico 30%, em seguida, transferidas para balões volumétricos que foram avolumados com água bidestilada, tais soluções foram submetidas a análise no espectrofotômetro. As concentrações dos metais W, Zn e Mn nas amostras foram determinadas pelo uso de uma curva de calibração externa que foi construída a partir de soluções de padrões internos de cada metal.

– Espectroscopia Vibracional Raman. As análises de Espectroscopia Raman foram realizadas no equipamento Witec alpha 300R, acoplado a um microscópio óptico com resolução espacial de 1 μm (lente de 50x), utilizando um laser de 532 nm. Os espectros Raman foram obtidos a partir de amostras sólidas, sendo as amostras alocadas em porta amostra de vidro e sobre tais amostras foi incidido o laser de 532 nm para a obtenção dos espectros.

– Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (FTIR). As análises de infravermelho foram realizadas no espectrofotômetro Bomen. Preparou-se uma mistura do sólido a ser analisado e brometo de potássio (proporção 1% m/m), macerou-se a mistura até que se formasse uma massa homogênea. A mistura foi comprimida e empastilhada para posterior coleta do espectro. O espectro foi coletado com uma resolução de 4 cm^{-1} e acumulação de 32 varreduras.

– Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN). As análises de RMN foram realizadas no espectrofotômetro Bruker DRX 200 MHz, 4,7 Tesla NMR, disponível no Departamento de Química da UFPR. As amostras para análise foram preparadas em tubos específicos para RMN. Pesou-se aproximadamente 5,0 mg da amostra que foi, então, dissolvida em aproximadamente 1 mL de clorofórmio ou metanol deuterado. Os deslocamentos químicos (em ppm) foram determinados em relação ao padrão tetrametilsilano (TMS).

– Difratometria de raios X de pó (DRX). As análises por difratometria de raios X de amostras sólidas em pó foram realizadas no difratômetro Shimadzu XRD-6000 operando a 40 kV e 40 mA (radiação Cu-K α , $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) com uma velocidade de varredura de $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, na geometria Bragg-Bretano (DQUI-UFPR). As amostras foram preparadas a partir de uma suspensão do sólido em pequena quantidade de água desionizada sobre uma placa de vidro na forma de filme fino, secas e analisadas, ou

previamente pulverizadas e compactadas sobre o porta-amostra de vidro e analisadas.

– Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As imagens foram obtidas em um equipamento JEOL-JEM 1200 – 100Kv do Centro de Microscopia eletrônico da UFPR. Uma pequena quantidade de amostra foi colocada sobre um porta-amostra, sendo então metalizada, pela adição de uma fina camada de ouro, e analisada no modo varredura.

– Microscopia eletrônica de transmissão (MET). As análises de MET foram efetuadas em um equipamento JEOL-JEM 1200 – 100kV no modo transmissão do Centro de Microscopia eletrônico da UFPR. Uma pequena quantidade de amostra foi suspensa em acetona com o auxílio de um banho de ultrassom e gotejada em uma grade em cobre (300 mesh) revestida (formvar/carbon). Após a secagem as amostras foram então analisadas.

– Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE). As Medidas de RPE foram efetuadas com amostras sólidas pulverizadas acondicionadas em tubo de quartzo com diâmetro de 0,4 cm. Os espectros foram obtidos a temperatura ambiente, em espectrômetro Bruker EMX Plus na banda-X (aproximadamente 9,5 GHz).

3.3. MÉTODOS

3.3.1. PREPARAÇÃO DE PORFIRINAS E METALOPORFIRINAS

Síntese da porfirina base livre [H₂(TDFPP)]

Em um balão de fundo redondo de 2 L, adicionou-se 1,5 L de clorofórmio destilado e realizou-se uma purga com gás argônio por 1 h. Em seguida, adicionou-se 1,7 mL ($1,58 \times 10^{-2}$ mol) do 2,6-difluorobenzaldeído, 1,1 mL ($1,58 \times 10^{-2}$ mol) do pirrol destilado, gota a gota, e 0,9 mL ($7,29 \times 10^{-3}$ mol) do eterato de trifluoreto de boro e manteve-se agitação magnética por 6 h a 60 °C. Na sequência, adicionou-se ao balão 2,725 g ($1,20 \times 10^{-2}$ mol) do 2,3-dicloro-5,6-diciano-1,4-benzoquinona e manteve-se agitação magnética por 24 h. Obteve-se uma solução muito escura (aspecto preto) contendo a porfirina desejada e subprodutos que foi seca em evaporador rotativo [72].

A porfirina foi recristalizada do sólido resultante da reação em uma mistura de solventes clorofórmio/etanol (1:50) sendo o sólido resultante filtrado em funil de placa porosa. Em seguida, o material de porfirina recristalizado e separado foi dissolvido em clorofórmio e purificado por cromatografia em coluna, usando sílica gel como fase estacionária e clorofórmio/hexano (1:2) como fase móvel [79]. A fase separada contendo a porfirina foi seca em evaporador rotativo e caracterizada por UVVIS, FTIR e RMN-¹H. Obteve-se para essa síntese a massa de 0,640 g de porfirina correspondente ao rendimento igual a 21%.

Sulfonação da porfirina base livre [H₂(TDFPP)]

Em um sistema de refluxo, adicionou-se $5,292 \times 10^{-4}$ mol de [H₂(TDFPP)] (0,401 g) e 14 mL de ácido sulfúrico concentrado. O sistema foi mantido sob agitação magnética a 190 °C por 8 h [73].

Após o resfriamento do sistema a 25 °C, adicionou-se à solução resultante da sulfonação uma solução aquosa de hidróxido de sódio 2 mol L⁻¹, gota a gota, até pH igual a 7. Em seguida, a suspensão resultante de cor castanha foi filtrada e o sobrenadante resultante contendo a porfirina base livre sulfonada foi seca em evaporador rotativo. Então, o sólido referente a porfirina sulfonada foi dissolvido em água e purificado por cromatografia em coluna, usando uma resina Sephadex como fase estacionária e água como fase móvel [73].

A fase contendo porfirina sulfonada, recuperada do processo de cromatografia, foi seca em evaporador rotativo e caracterizada por UVVIS, FTIR e RMN-¹H. Obteve-se para essa reação de sulfonação a massa de 0,640 g de porfirina base livre sulfonada Na₄[H₂(TDFSPP)] correspondente ao rendimento igual a 97%.

Metalação da porfirina aniônica Na₄[H₂(TDFSPP)]

Em um sistema de refluxo purgado por gás argônio, adicionou-se 0,100 g ($8,57 \times 10^{-5}$ mol) da Na₄[H₂(TDFSPP)], 20 mL de ácido acético glacial e 0,42 g ($1,71 \times 10^{-3}$ mol) de acetato de manganês. O sistema foi mantido sob constante agitação magnética por 6 h a 118 °C. O progresso da reação de formação do complexo de MnP foi monitorado por UVVIS. Na sequência, a solução vermelha contendo o complexo resultante foi seca em evaporador rotativo [74].

A metaloporfirina foi purificada do sólido resultante da reação por cromatografia em coluna, usando água como fase móvel e uma resina Sephadex como fase

estacionária [74]. A fase contendo a metaloporfirina foi seca em evaporador rotativo e o sólido resultante foi caracterizado por UVVIS e FTIR. Obteve-se para essa metalação a massa de 0,730 g de metaloporfirina $\text{Na}_4[\text{Mn}(\text{TDFSP})\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_3]$ correspondente ao rendimento igual a 66%.

3.3.2. PREPARAÇÃO DOS SÓLIDOS SUPORTES DE METALOPORFIRINAS

Síntese da sílica gel em morfologia esférica (S)

Em um erlenmeyer de 250 mL, adicionou-se 6,9 mL de amônia aquosa (28%), 35,5 mL de etanol e 3,1 mL de tetraetoxissilano (TEOS) e manteve-se o sistema sob agitação magnética por 24 h a 30 °C. Ao fim do processo, obteve-se uma dispersão branca que foi centrifugada [75] sendo o sólido branco resultante seco a 100 °C em estufa e posteriormente caracterizado por DRX, FTIR, MEV e MET. (**Figura 19**). Obteve-se para essa síntese a massa de 0,858 g de sílica correspondente ao rendimento igual a 99% que foi calculado baseado no consumo do reagente limitante da reação, o TEOS.

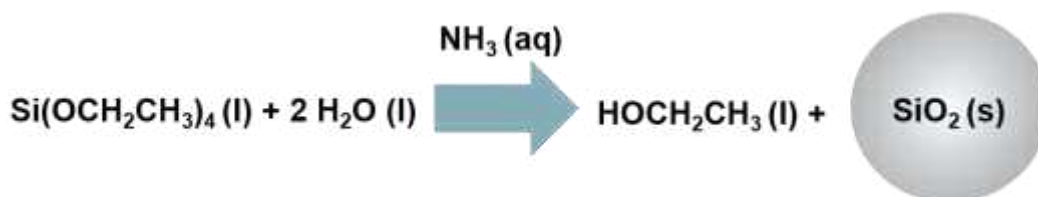


Figura 19. Representação esquemática da preparação do sólido de sílica esférica (S).

Síntese da sílica mesoporosa SBA – 15

A sílica mesoporosa foi preparada seguindo a metodologia descrita por Zhao [67], utilizando o pluronic P123 como agente direcionador de estrutura. A um erlenmeyer de 1 L foram adicionados 25,03 g do copolímero Tribloco Pluronic P123 e 815 mL de HCl (2 mol L⁻¹). Manteve-se a solução sob agitação magnética por 24 h a 35 °C. Em seguida, adicionou-se 57 mL de TEOS e manteve-se sob agitação magnética por mais 24 h a 35 °C. Na sequência, a suspensão foi envelhecida por 24 h a 80 35 °C. O sólido resultante foi então filtrado em funil de Buchner sob vácuo e lavado com água bidestilada até obtenção de pH neutro. O sólido lavado resultante foi seco a 80 °C e calcinado a 550 35 °C por 6h (1 35 °C/min.) [67]. Obteve-se 13 g do material o que correspondeu ao rendimento de 89% que foi calculado baseado

no consumo do reagente limitante da reação, o TEOS. Em seguida, esse sólido denominado sílica SBA-15 foi caracterizado por FTIR, DRX, BET, MET e MEV.

Síntese do WO_3 na presença da sílica amorfa em morfologia esférica (S) ou mesoporosa (SBA)

Em um frasco encamisado conectado a um banho termostatzado, adicionou-se aproximadamente 0,40 g de sílica (amorfa em morfologia esférica (S) para obter o sólido **S/ WO_3** ou mesoporosa SBA-15 para obter o sólido **SBA/ WO_3**), 0,25 g de tungstato de sódio di-hidratado e 8 mL de água bidestilada e, em seguida, 8 mL de solução aquosa de ácido clorídrico 6 mol L^{-1} . Manteve-se o sistema sob agitação magnética por 3 h a 20 °C. Obteve-se uma dispersão amarela que foi centrifugada. O sólido amarelo resultante foi lavado por três vezes com água bidestilada e seco a 25 °C [76] e posteriormente, caracterizado por DRX, FTIR, MEV e MET. Obteve-se para essa síntese a massa de 0,64 g para o sólido **S/ $\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$** e a massa de 0,62 g para o sólido **SBA/ $\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$** .

Na sequência, estes sólidos foram aquecidos em forno mufla a 500 °C por 6 h e novamente caracterizado por DRX, FTIR, MEV e MET. (**Figura 20**). Desta etapa foram obtidas as massas de 0,50 g para o sólido **S/ WO_3** (57% de rendimento que foi calculado baseado no consumo do reagente limitante da reação, o $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e de 0,3068 g para o sólido **SBA/ WO_3** (50% de rendimento).

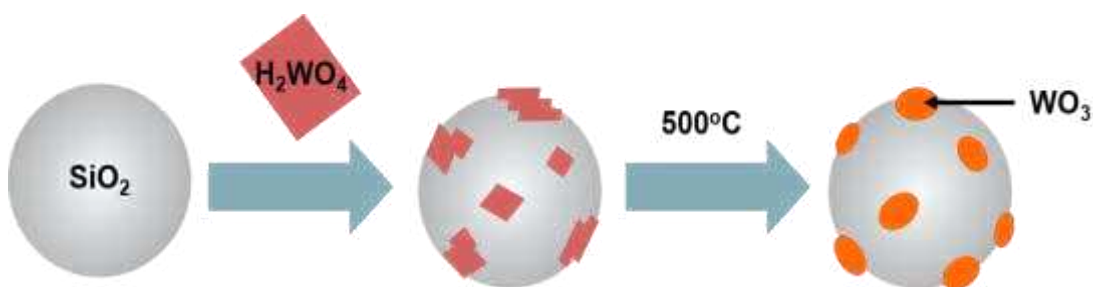


Figura 20. Representação esquemática da preparação *in situ* do WO_3 na presença de sílica preparada previamente (esférica ou mesoporosa) para a obtenção dos sólidos S/ WO_3 ou SBA/ WO_3 .

Síntese do hidroxissal lamelar HNZ

Em um béquer de 200 mL, adicionou-se 50 mL de solução aquosa de nitrato de zinco 0,33 mol L^{-1} (pH igual a 5,60). Em seguida, adicionou-se amônia aquosa 6%

(m/v), gota a gota, até o pH da solução ser igual a 6,74 [40,42,43]. Manteve-se o sistema sob agitação magnética por 1 h a 30 °C obtendo-se após esse tempo uma dispersão branca que foi centrifugada. O sólido branco resultante foi lavado por três vezes com água bidestilada, seco a 25 °C e posteriormente caracterizado por DRX, FTIR, MEV e MET. Obteve-se para essa síntese a massa de 1,98 g de HNZ.

Síntese do HDL

Em um béquer de 200 mL, adicionou-se 50 mL de água bidestilada onde foram gotejadas, simultaneamente, uma solução aquosa contendo cloreto de alumínio 0,05 mol L⁻¹ (100 mL) e cloreto de zinco 0,2 mol L⁻¹ (100 mL) e uma solução aquosa de hidróxido de sódio 0,5 mol L⁻¹ (25 mL). No processo de gotejamento procurou se manter o pH constante e igual a 9 [29,41,45–51]. O sistema foi mantido sob agitação magnética por 1 h a 30 °C sendo obtido, após isso, uma dispersão branca que foi centrifugada. O sólido branco resultante foi lavado por três vezes com água bidestilada, seco a 25 °C e, em seguida, caracterizado por DRX, FTIR, MEV e MET. Obteve-se para essa síntese a massa de 1,29 g de HDL Zn/Al (4:1).

Síntese do HNZ na presença do sólido sílica/WO₃ (S/WO₃ ou SBA/WO₃)

Em um béquer de 25 mL, adicionou-se aproximadamente 0,20 g de um dos dois sólidos sílica contendo WO₃ (S/WO₃ ou SBA/WO₃) e 6,6 mL de solução aquosa de nitrato de zinco 3•10⁻³ mol L⁻¹. Em seguida, adicionou-se amônia aquosa 6% (m/v), gota a gota, até pH igual a 6,74. Obteve-se um dispersão amarela que foi centrifugada [76]. O sólido amarelo resultante foi lavado por três vezes com água bidestilada e seco a 25 °C, sendo posteriormente, caracterizado por DRX, FTIR, MEV e MET.

Em seguida, esse sólido foi manualmente macerado e disperso em 250 mL de água bidestilada. A dispersão foi submetida a banho de ultrassom por 3 h a 30 °C e então centrifugada. O sólido amarelo resultante foi seco a 25 °C e caracterizado por DRX, FTIR, MEV e MET. Obteve-se para essa síntese a massa de 0,56 g de S/WO₃/HNZ e 0,66 de SBA/WO₃/HNZ.

Interação do HDL com o sólido sílica/ WO_3 (S/ WO_3 ou SBA/ WO_3) por processo de maceração

Em um almofariz de porcelana, aproximadamente 0,30 g de HDL e 0,30 g do sólido de sílica contendo WO_3 (S/ WO_3 ou SBA/ WO_3) foram macerados por 30 minutos com o auxílio de um pistilo. O sólido amarelo resultante foi disperso em água bidestilada e submetido a banho de ultrassom por 3 h a 30 °C [19]. Em seguida, a dispersão foi centrifugada, obtendo-se sólido amarelo e sobrenadante com HDL. O sólido amarelo foi isolado e seco a 25 °C, posteriormente, caracterizado por DRX, FTIR, MEV e MET (**Figura 21**).

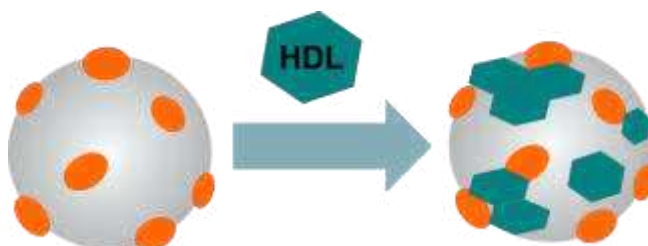


Figura 21. Representação esquemática da idealização da interação do sólido de HDL com o sólido sílica/ WO_3 (S/ WO_3 ou SBA/ WO_3).

3.3.3. PREPARAÇÃO DOS SÓLIDOS SÍLICA/ WO_3 /(HDL ou HSL)/MnP

Imobilização da $\text{Na}_4[\text{Mn}(\text{TDFSP})\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_3]$ nos sólidos suportes preparados

Em um balão de fundo redondo de 200 mL, adicionou-se aproximadamente 0,150 g do sólido suporte (S/ WO_3 ou SBA/ WO_3 ou S/ WO_3 /HDL ou S/ WO_3 /HNZ ou SBA/ WO_3 /HDL ou SBA/ WO_3 /HNZ) e 50 mL de solução metanólica da $\text{Na}_4[\text{Mn}(\text{TDFSP})\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_3]$, $2,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. O sistema foi mantido em banho de ultrassom por 6 h a 35 °C sendo obtido após esse tempo uma dispersão vermelha. A dispersão foi centrifugada e o sólido vermelho isolado foi lavado exaustivamente com metanol, seco a 25 °C e caracterizado por UVVIS, FTIR e DRX. A solução sobrenadante da imobilização e as soluções de lavagens foram recolhidas quantitativamente em balão volumétrico e analisadas por UVVIS para a posterior determinação do valor de *loading* da MnP nos suportes (quantidade de matéria de MnP imobilizada por massa (g) do suporte) [14–22] (**Figura 22**).

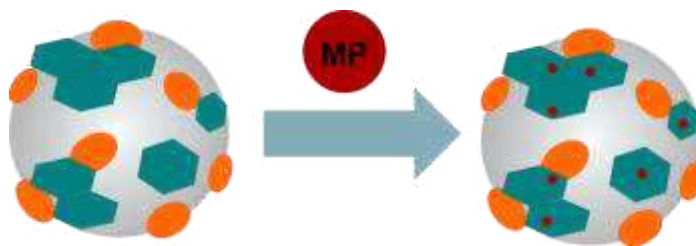


Figura 22. Representação esquemática da imobilização da MnP nos diferentes sólidos suportes de sílica/ WO_3 /HDL(ou HNZ) (S/ WO_3 /HDL ou S/ WO_3 /HNZ ou SBA/ WO_3 /HDL ou SBA/ WO_3 /HNZ).

3.3.4. REAÇÕES CATALÍTICAS DE OXIDAÇÃO DO CICLOOCTENO

A MnP, os sólidos suportes (S/ WO_3 /HDL, S/ WO_3 /HNZ, SBA/ WO_3 /HDL ou SBA/ WO_3 /HNZ) e os sólidos preparados pela imobilização da MnP nos sólidos suportes foram avaliados como catalisadores na reação de oxidação do cicloocteno utilizando o iodosilbenzeno (PhIO) como doador de oxigênio e acetonitrila como solvente. Nessas reações catalíticas foram utilizadas as proporções molares de 1:200:2000 e 1:20:2000 (catalisador/oxidante/substrato) bem como temperatura ambiente e 1 h de reação [15–18,34,35,77].

Catálise homogênea utilizando a MnP

O método padrão empregado em todas as reações catalíticas pode ser exemplificado pelo procedimento a seguir. Em um frasco de vidro de reação de 1,5 mL adicionou-se 0,1 mg da MnP e 2,00 mg do iodosilbenzeno quando se adotou a proporção molar 1:200:2000 (catalisador/oxidante/substrato) ou 0,20 mg do iodosilbenzeno quando se adotou a proporção molar 1:20:2000 (catalisador/oxidante/substrato). O frasco de reação, em seguida, foi purgado com argônio por 20 minutos e então adicionou-se ao frasco de reação 12 μL ($8,92 \cdot 10^{-5}$ mol) do cicloocteno e cerca de 1000 μL de acetonitrila (os frascos com acetonitrila e com cicloocteno também foram purgados previamente com argônio por 20 minutos). A reação foi mantida sob agitação magnética, atmosfera inerte, ausência de luz, temperatura de 25 °C, por 1 h. Na sequência, adicionou-se ao frasco de reação 100 μL de solução em acetonitrila do inibidor sulfito de sódio (solução saturada com corpo de fundo) e 200 μL de metanol, a solução da reação foi extraída para um balão de 2,0 mL que foi avolumado com acetonitrila. Então, preparou-se uma mistura contendo

500 μL de uma alíquota da solução de reação e 25 μL de solução de padrão interno (bromobenzeno em acetonitrila, $C = 0,9235 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) que foi analisada por cromatografia gasosa sendo que os produtos e subprodutos da reação e padrão determinados quantitativamente pela metodologia analítica de padronização interna [20–23]. Essas reações catalíticas foram realizadas em ao menos triplicatas.

Catálise heterogênea

O método padrão geral empregado para investigação da atividade catalítica dos sólidos preparados é descrito a seguir. Em um frasco de reação de 1,5 mL adicionou-se cerca de 10 mg do catalisador sólido sílica/ WO_3 /HNZ/MnP (ou ≈ 4 mg do catalisador sólido sílica/ WO_3 /HDL/MnP) e 1,00 mg do iodosilbenzeno para a proporção molar 1:200:2000 (catalisador/oxidante/substrato) ou 0,10 mg do iodosilbenzeno para a proporção molar 1:20:2000 (catalisador/oxidante/substrato). O frasco de reação, em seguida, foi purgado com argônio por 20 minutos e então, adicionou-se 6 μL ($4,46 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$) do cicloocteno e cerca de 500 μL de acetonitrila (os frascos com acetonitrila e cicloocteno também foram previamente purgados com argônio por 20 minutos). A reação foi mantida sob agitação magnética, atmosfera inerte, ausência de luz e temperatura de 25 °C. Após 1 h de reação, adicionou-se 100 μL de solução em acetonitrila do inibidor sulfito de sódio (solução saturada com corpo de fundo) e 200 μL de metanol. A solução sobrenadante da reação foi extraída e o sólido catalisador lavado por 3 vezes com alíquotas de 200 μL de acetonitrila. Todos os extratos de lavagem bem como o sobrenadante da reação foram armazenados em um balão de 2,0 mL e avolumado com acetonitrila. Na sequência, uma solução resultante da mistura de uma alíquota de 500 μL da solução de reação contida no balão de extratos de 2,0 mL e 25 μL da solução de padrão interno (bromobenzeno preparado em acetonitrila, $0,9235 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) foi preparada e analisada por cromatografia gasosa para a detecção e quantificação dos produtos e subprodutos da reação empregando o método analítico da padronização interna [20–23].

Também foram realizadas reações controle sem catalisador (apenas oxidante, substrato e solvente) nas mesmas condições citadas acima. Todas as reações catalíticas foram realizadas em ao menos triplicatas.

3.3.5. REAÇÕES CATALÍTICAS DE OXIDAÇÃO DO CICLOEXANO

A MnP, os sólidos suportes (S/WO₃/HDL ou S/WO₃/HNZ ou SBA/WO₃/HDL ou SBA/WO₃/HNZ) e os sólidos preparados pela imobilização da MnP nos sólidos suportes foram avaliados como catalisadores na reação de oxidação do cicloexano utilizando o iodosilbenzeno (PhIO) como doador de oxigênio e acetonitrila como solvente. Nessas reações catalíticas foram utilizadas as proporções molares de 1:200:2000 e 1:20:2000 (catalisador/oxidante/substrato) bem como temperatura ambiente e 1 h de reação [19-22,25,81].

Catálise homogênea utilizando a MnP

O método padrão empregado em todas as reações catalíticas pode ser exemplificado pelo procedimento a seguir. Em um frasco de vidro de reação de 1,5 mL adicionou-se 0,1 mg da MnP e 2,00 mg do iodosilbenzeno quando se adotou a proporção molar 1:200:2000 (catalisador/oxidante/substrato) ou 0,20 mg do iodosilbenzeno quando se adotou a proporção molar 1:20:2000 (catalisador/oxidante/substrato), 10 µL do cicloexano ($9,26 \cdot 10^{-5}$ mol) e cerca de 1000 µL de acetonitrila. A reação foi mantida sob agitação magnética, ausência de luz, temperatura de 25 °C, por 1 h. Na sequência, adicionou-se ao frasco de reação 100 µL de solução em acetonitrila do inibidor sulfito de sódio. A solução da reação foi extraída para um balão de 2 mL que foi avolumado com acetonitrila. Então, preparou-se uma mistura de 500 µL da alíquota da solução de reação e 25 µL de solução de padrão interno (n-octanol em acetonitrila, $C = 1,2362 \cdot 10^{-2}$ mol L⁻¹) que foi analisada por cromatografia gasosa e os produtos e subprodutos da reação e padrão determinados quantitativamente pela metodologia analítica de padronização interna [20–23]. Essas reações catalíticas foram realizadas em triplicatas.

Catálise heterogênea

O método padrão geral empregado para investigação da atividade catalítica dos sólidos preparados é descrito a seguir. Em um frasco de reação de 1,5 mL adicionou-se cerca de 10 mg do catalisador sólido sílica/WO₃/HNZ/MnP (ou \approx 4 mg do catalisador sólido sílica/WO₃/HDL/MnP) e 1,00 mg do iodosilbenzeno quando se adotou a proporção molar 1:200:2000 (catalisador/oxidante/substrato) ou 0,10 mg do iodosilbenzeno quando se adotou a proporção molar 1:20:2000 (catalisador/oxidante/substrato), 5 µL do cicloexano e cerca de 500 µL de acetonitrila. A reação foi mantida sob agitação magnética, ausência de luz, temperatura de 25 °C,

por 1 h. Na sequência, adicionou-se ao frasco de reação 100 μL de solução em acetonitrila do inibidor sulfito de sódio, a solução sobrenadante da reação foi extraída e o sólido catalisador lavado por 3 vezes com alíquotas de 200 μL de acetonitrila. Todos os extratos de lavagem bem como o sobrenadante da reação foram armazenados em um balão de 2,0 mL e avolumado com acetonitrila. Na sequência, uma solução resultante da mistura de uma alíquota de 500 μL da solução do balão e 25 μL da solução de padrão interno (n-octanol em acetonitrila, $C = 1,2362 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) foi preparada e analisada por cromatografia gasosa para a detecção e quantificação dos produtos e subprodutos da reação empregando o método analítico da padronização interna [20–23].

Também foram realizadas reações controle sem catalisador (apenas oxidante, substrato e solvente) nas mesmas condições citadas acima. Todas as reações catalíticas foram realizadas em ao menos triplicatas.

3.3.6. REAÇÕES CATALÍTICAS DE ACETALIZAÇÃO DA CICLOEXANONA COM METANOL

A MnP, os sólidos suportes (S/ WO_3 /HDL ou S/ WO_3 /HNZ ou SBA/ WO_3 /HDL ou SBA/ WO_3 /HNZ) e os sólidos preparados pela imobilização da MnP nos sólidos suportes foram avaliados como catalisadores na reação de acetalização da cicloexanona com metanol. A reação de acetalização foi realizada de acordo com a metodologia proposta por T. Liu *et al.* [80] que adota a condição experimental de 15 mg do catalisador sólido, $0,10 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ do substrato cicloexanona, 1,00 mL do metanol, aberto a luz, a temperatura de 55 °C por 2 h [80].

Catálise homogênea utilizando a MnP

O método padrão empregado em todas as reações catalíticas pode ser exemplificado pelo procedimento a seguir. Em um frasco de vidro de reação de 1,5 mL adicionou-se 0,1 mg da MnP e 10 μL da cicloexanona e 1 mL do metanol. A reação foi mantida sob agitação magnética, aberto a luz, temperatura de 55 °C, por 2 h. Na sequência, a solução da reação foi extraída para um balão de 2 mL que foi avolumado com acetonitrila. Então, preparou-se uma mistura de 500 μL da alíquota da reação e 10 μL de solução de padrão interno (n-octanol em acetonitrila, $C = 1,2362 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) que foi analisada por cromatografia gasosa e os produtos e subprodutos da reação e padrão determinados quantitativamente pela metodologia

analítica de padronização interna [20–23]. Essas reações catalíticas foram realizadas em ao menos triplicatas.

Catálise heterogênea

O método padrão geral empregado para investigação da atividade catalítica dos sólidos preparados é descrito a seguir. Em um frasco de reação de 1,5 mL adicionou-se cerca de 15 mg do catalisador sólido sílica/ WO_3 /(material lamelar)/MnP, 10 μL da cicloexanona e 1,00 mL do metanol. A reação foi mantida sob agitação magnética, aberto a luz, temperatura de 55 °C, por 2 h. Na sequência, a solução sobrenadante da reação foi extraída e o sólido catalisador lavado por 3 vezes com alíquotas de 100 μL de acetonitrila. Todos os extratos de lavagem bem como o sobrenadante da reação foram armazenados em um balão de 2 mL e avolumado com acetonitrila. Na sequência, uma solução resultante da mistura de uma alíquota de 500 μL da solução do balão e 10 μL da solução de padrão interno (n-octanol em acetonitrila, $C = 1,2362 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) foi preparada e analisada por cromatografia gasosa para a detecção e quantificação dos produtos e subprodutos da reação empregando o método analítico da padronização interna.

3.3.7. REAÇÕES CATALÍTICAS SEQUENCIAIS TANDEM ASSISTIDA

Os sólidos preparados pela imobilização da MnP nos sólidos suportes foram avaliados como catalisadores em uma reação do tipo Tandem assistida, tal reação sequencial envolve duas etapas de processo, a oxidação do cicloexano a cicloexanona e a acetalização da cicloexanona com metanol.

A reação de oxidação do cicloexano foi realizada utilizando o iodosilbenzeno (PhIO) como doador de oxigênio, acetonitrila como solvente e com proporção molar de 1:20:2000 (catalisador/oxidante/substrato), ausência de luz, a temperatura de 25 °C por 1h [19-22,25,81]. Enquanto, a reação de acetalização foi realizada pela adição 0,66 mL de metanol, na condição experimental de frasco aberto a luz, a temperatura de 55 °C por 2h [80].

O método padrão geral empregado para investigação da atividade catalítica dos sólidos preparados é descrito a seguir. Em um frasco de reação de 1,5 mL adicionou-se cerca de 10 mg do catalisador sólido sílica/ WO_3 /HNZ/MnP (ou ≈ 4 mg do catalisador sólido sílica/ WO_3 /HDL/MnP) e 0,10 mg do iodosilbenzeno adotando-se a proporção molar 1:20:2000 (catalisador/oxidante/substrato), 5 μL do cicloexano e 495

μL de acetonitrila. A reação foi mantida sob agitação magnética, ausência de luz, temperatura de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, por 1 h. Na sequência, adicionou-se ao frasco de reação 0,66 mL de metanol (ou $\approx 0,33\text{ mL}$ de metanol quando o catalisador é o sólido sílica/ WO_3 /HDL/MnP) e manteve-se a reação sob agitação magnética, aberta a luz, temperatura de $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ por mais 2 h. Então, em seguida, a solução sobrenadante da reação foi extraída e o sólido catalisador lavado por 3 vezes com alíquotas de $100\text{ }\mu\text{L}$ de acetonitrila. Todos os extratos de lavagem bem como o sobrenadante da reação foram armazenados em um balão de 2,0 mL e avolumado com acetonitrila. Na sequência, uma solução resultante da mistura de uma alíquota de $500\text{ }\mu\text{L}$ da solução do balão e $10\text{ }\mu\text{L}$ da solução de padrão interno (n-octanol em acetonitrila, $C = 1,2362 \cdot 10^{-2}\text{ mol L}^{-1}$) foi preparada e analisada por cromatografia gasosa para a detecção e quantificação dos produtos e subprodutos da reação empregando o método analítico da padronização interna.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A proposta deste trabalho é preparar sólidos catalíticos com característica multifuncionais, ou seja, catalisadores que podem atuar em duas ou mais reações catalíticas via dois ou mais mecanismos distintos. Neste sentido, esses catalisadores multifuncionais foram baseados em uma metaloporfirina suportada em sólidos inorgânicos compostos por sílica (S ou SBA-15)/WO₃/(material lamelar – HDL ou HNZ).

Para tanto, inicialmente foi preparada uma manganês porfirina aniônica (MnP) **Na₄[Mn(TDFSPP)O₂C₂H₃]** para ser imobilizada em diferentes suportes baseados em **silica/WO₃/(material lamelar)**. Esses suportes foram idealizados para serem também participantes das possíveis reações catalíticas a serem investigadas de forma única e sequencial. Sendo assim a MnP foi imobilizada nos sólidos suportes e os materiais resultantes foram investigados como catalisadores em reações únicas de oxidação de substratos orgânicos bem como de acetalização para que na sequência se pudesse investigar a reação prova de conceito de reação sequencial empregando catalisadores multifuncionais.

4.1. PREPARAÇÃO DA METALOPORFIRINA **Na₄[Mn(TDFSPP)O₂C₂H₃]**

Inicialmente foi preparada a porfirina base livre **[H₂(TDFPP)]** que, em seguida, foi sulfonada para se obter a porfirina base livre aniônica **Na₄[H₂(TDFSPP)]**. Por fim, a porfirina sulfonada foi metalada, resultando na metaloporfirina pretendida **Na₄[Mn(TDFSPP)O₂C₂H₃]** (Figura 23).

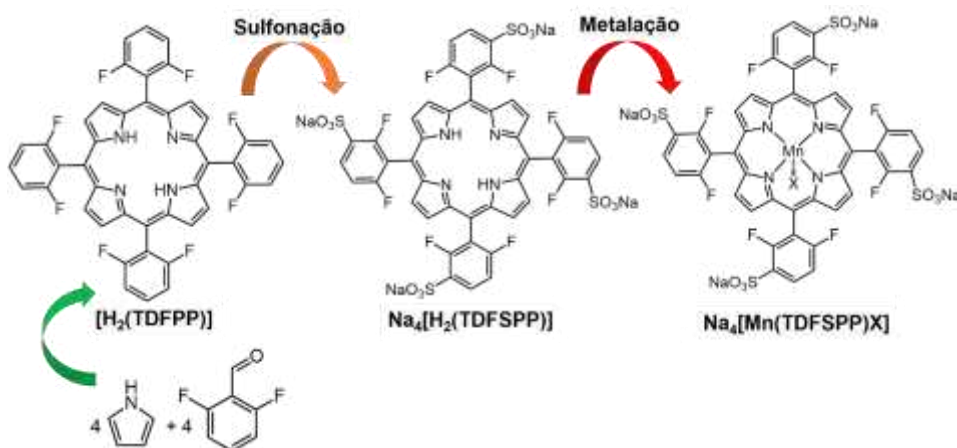


Figura 23. Representação esquemática da sequência de reações necessárias para se obter a MnP **Na₄[Mn(TDFSPP)(H₃C₂O₂)]**, onde X representa um ligante axial acetato.

A porfirina [$H_2(TDFPP)$] foi preparada pelo método de Lindsay *et al.* [13] no qual se realiza a reação de condensação do 2,6-difluorbenzaldeído com o pirrol catalisada por um ácido de Lewis (eterato de trifluoreto de boro) formando o intermediário tetrapirrolmetano (**Figura 24**). A partir do tetrapirrolmetano obtém-se o porfirinogênio via condensação intramolecular. Por fim, por meio da oxidação do porfirinogênio pelo 2,3-dicloro-5,6-diciano-1,4-benzoquinona (DDB) obtém-se a porfirina base livre desejada (**Figura 24**).

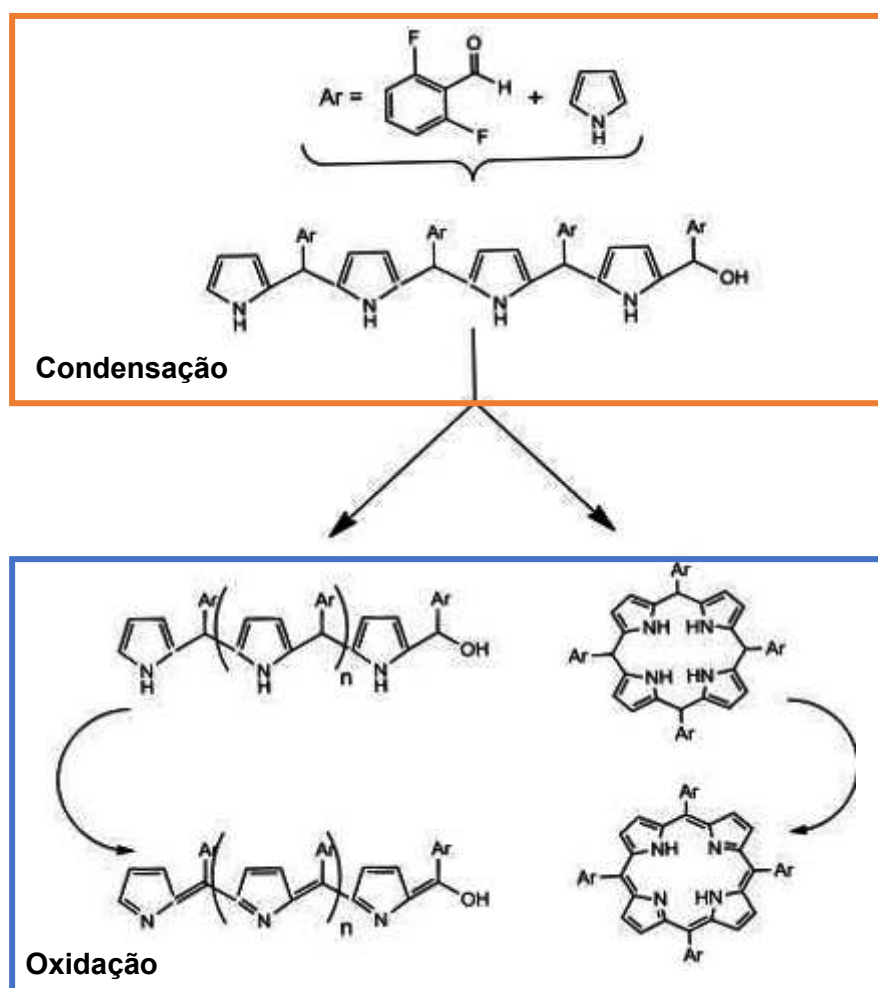


Figura 24. Esquema representativo da síntese da porfirina [$H_2(TDFPP)$] dividido nas duas etapas principais: a condensação do aldeído com o pirrol gerando o intermediário porfirinogênio e subproduto polipirrol (parte laranja) e a oxidação do porfirinogênio à porfirina (parte azul).

Para o acompanhamento da síntese da porfirina foram registrados espectros eletrônicos na região do UVVIS [81,82].

A espectroscopia eletrônica na região do UVVIS é uma ferramenta muito potente e importante para a caracterização de porfirinas, visto que este composto apresenta bandas intensas (banda Soret) ou de intensidade moderada (bandas Qs) que caracterizam essa classe de compostos [81].

Nesse contexto, em 1961, Gouterman [81] propôs o diagrama de energias das principais características espectroscópicas das porfirinas. Ele propôs um modelo simples para a compreensão das transições eletrônicas nas porfirinas baseado no estudo de quatro orbitais de fronteira dessa família de compostos. De acordo com o modelo de Gouterman, as transições eletrônicas nas porfirinas (simetria D_{2h}) ocorrem de orbitais HOMO de simetria a_{1u} e b_{1u} para orbitais LUMO de simetria b_{2g} e b_{3g} [81] como mostra o diagrama da **Figura 25**.

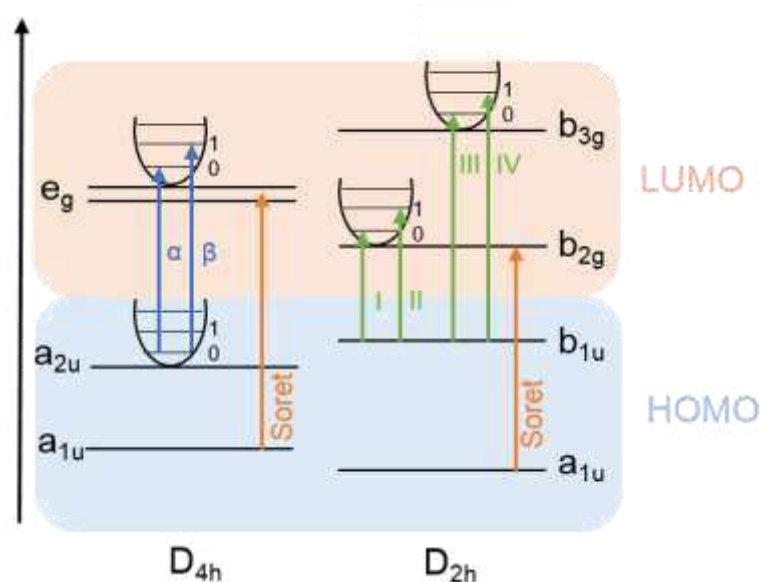


Figura 25. Representação de um diagrama de níveis de energia dos orbitais HOMO e LUMO para uma porfirina em simetria D_{2h} e metaloporfirina em simetria D_{4h} , além disso, a indicação das possibilidades de transição eletrônica. Adaptado da referência 82.

A porfirina sintetizada neste trabalho apresentou espectro na região do UVVIS (**Figura 26**) com bandas típicas dessa classe de compostos, uma banda mais intensa (Soret) em 416 nm, atribuída a transição eletrônica entre os orbitais $a_{1u} \rightarrow b_{2g}$. Além disso, apresentou também as bandas de menor intensidade (Qs) em 510 nm, 540 nm, 586 nm e 644 nm que são atribuídas a transições eletrônicas de menor energia que ocorrem do orbital b_{1u} para os estados eletrônicos vibracionais dos orbitais b_{2g} e b_{3g} [85].

Também é possível observar no espectro (**Figura 26**) que a intensidade relativa das bandas Qs é $Q1(510\text{ nm}) > Q3(586\text{ nm}) > Q2(540\text{ nm}) > Q4(644\text{ nm})$ o que caracteriza esse espectro como do tipo *phyllo* que é típico para as meso-tetrafenilporfirinas que tem substituintes eletronegativos nos grupos fenilas, o que é o caso da $[H_2(TDFPP)]$ [85,86].

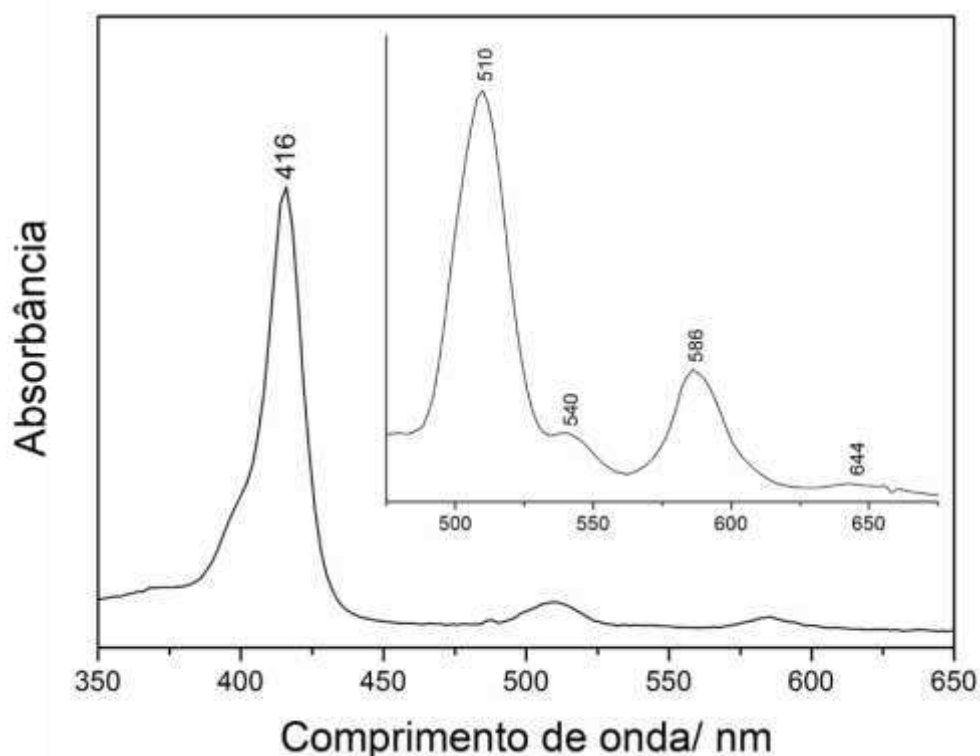


Figura 26. Espectro eletrônico na região do UVVIS da solução de porfirina base livre $[H_2(TDFPP)]$ em diclorometano, após purificação por cromatografia em coluna.

A porfirina $[H_2(TDFPP)]$ também foi caracterizada por RMN 1H (**Figura 27**). O espectro apresenta um sinal em 7,4 ppm referente aos hidrogênios residuais do solvente (clorofórmio deuterado), o sinal na região entre 7,3 e 7,5 ppm (m, 8H) atribuído aos átomos de hidrogênio em posições *meta* do grupo meso fenila substituintes do macrociclo porfirínico, o sinal na região entre 7,7 e 7,9 ppm (m, 4H) atribuído aos átomos de hidrogênio em posições *para* nos substituintes meso fenila do macrociclo porfirínico, além do sinal em 8,9 ppm (s, 8H) atribuído aos átomos de hidrogênio em posições β -pirrólicas no macrociclo porfirínico [82]. Os resultados dessa caracterização sugerem que a porfirina base livre $[H_2(TDFPP)]$ foi obtida com alto grau de pureza, devido à ausência no espectro registrado de outros sinais que pudessem ser caracterizados como presença de impurezas.

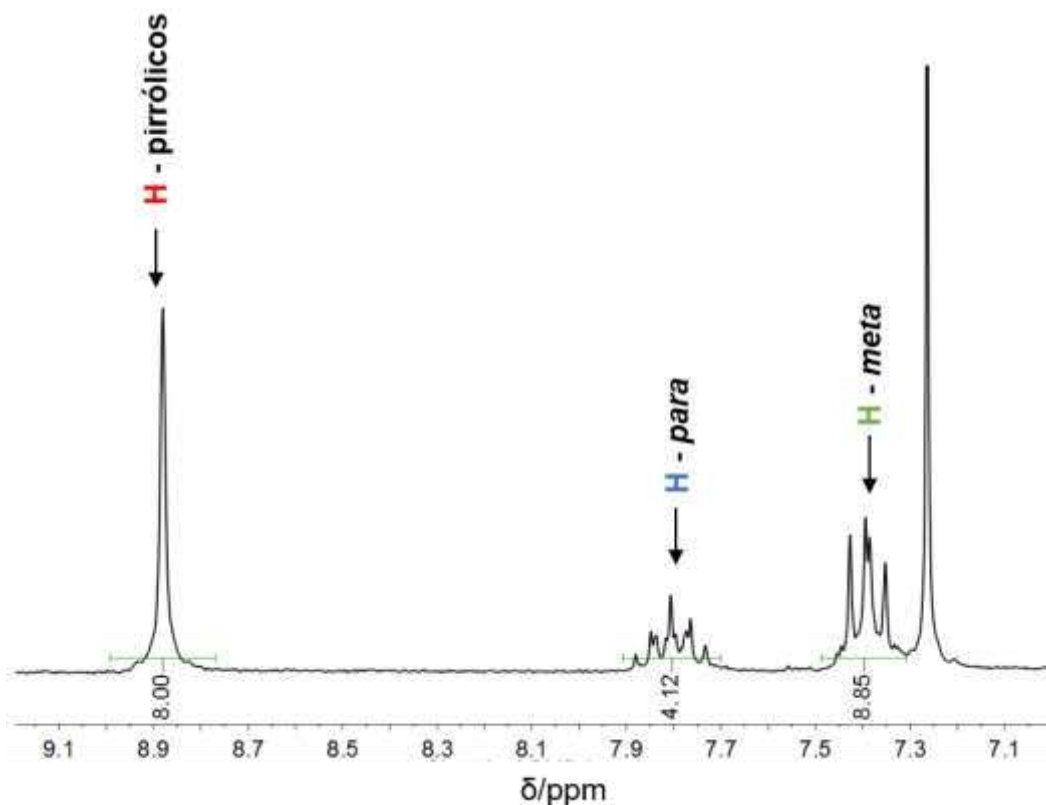


Figura 27. Espectro de RMN ^1H da porfirina base livre [$\text{H}_2(\text{TDFPP})$] em solução de clorofórmio deuterado.

A porfirina [$\text{H}_2(\text{TDFPP})$] foi submetida a reação de sulfonação seguindo-se o método de Turk *et al* (**Figura 28**) [73]. Esse método consiste na reação da porfirina base livre [$\text{H}_2(\text{TDFPP})$] com ácido sulfúrico fumegante visando a substituição eletrofílica aromática de hidrogênios fenílicos do anel macrocíclo porfirínico por grupos sulfonatos (SO_3^-) [73,83]. Com a sulfonação da porfirina neutra [$\text{H}_2(\text{TDFPP})$] se pode obter a porfirina tetra-aniônica [$\text{H}_2(\text{TDFSPP})$] $^{4-}$.

Então, após a sulfonação, a solução ácida da porfirina base livre sulfonada foi neutralizada com uma solução aquosa de hidróxido de sódio, o que pode ter conferido aos seus grupos sulfonatos contra íons sódio, possivelmente resultando na porfirina $\text{Na}_4[\text{H}_2(\text{TDFSPP})]$ [73].

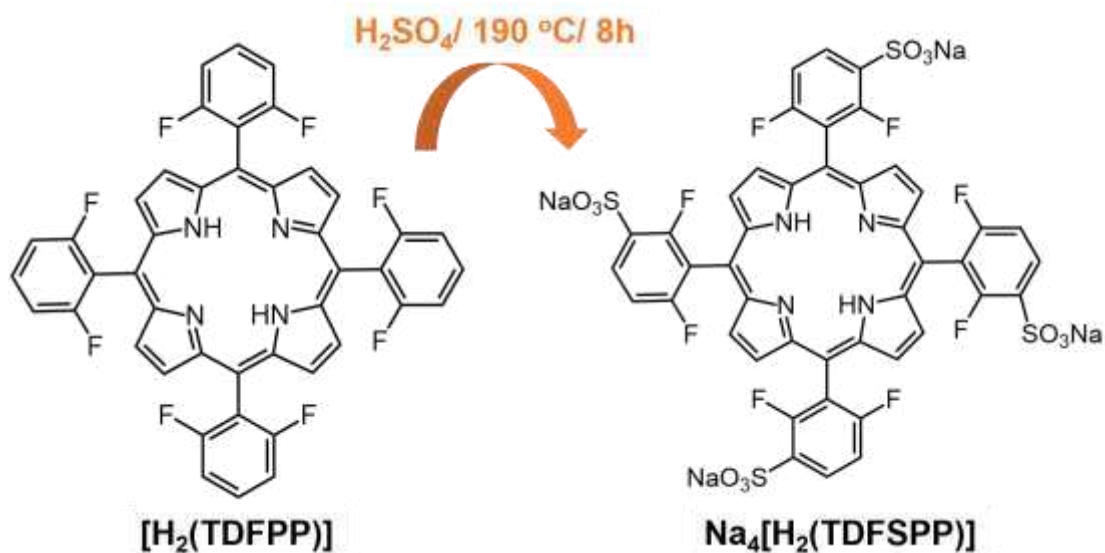


Figura 28. Representação esquemática da reação de sulfonação da porfirina base livre [H₂(TDFPP)] para a obtenção da porfirina base livre tetra-aniônica Na₄[H₂(TDFSPP)] .

A porfirina aniônica resultante do processo de sulfonação foi caracterizada por espectroscopia eletrônica no UVVIS (**Figura 29a**).

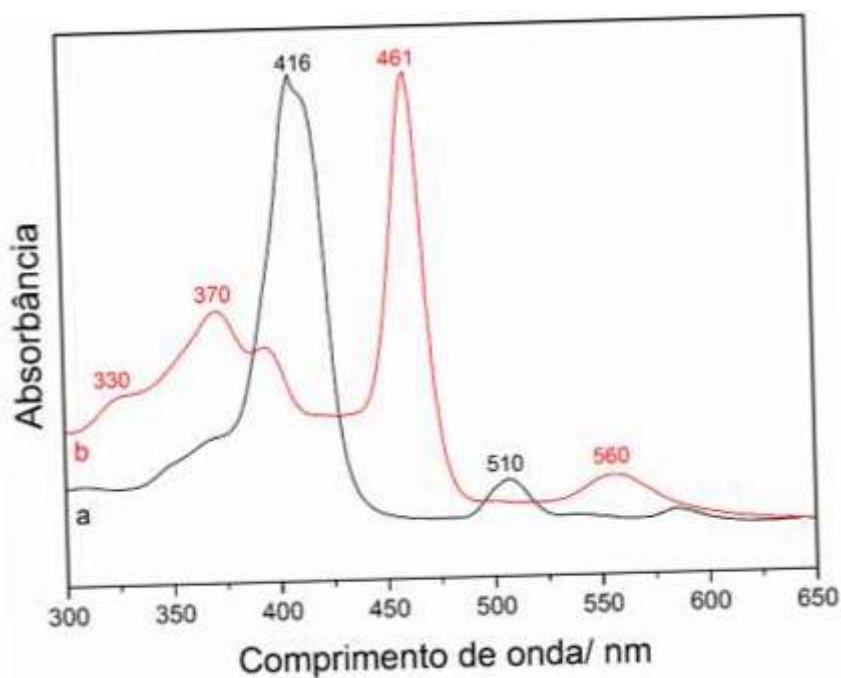


Figura 29. Espectros eletrônicos na região do UVVIS dos compostos: (a) porfirina base livre aniônica Na₄[H₂(TDFSPP)] e (b) metaloporfirina Na₄[Mn(TDFSPP)(O₂C₂H₃)]. Ambos os espectros foram registrados em solução metanólica dos compostos em condições qualitativas de concentração.

O espectro da **Figura 29a** apresenta banda intensa (Soret) em 416 nm que é atribuída à transição eletrônica entre os orbitais $a_{1u} \rightarrow b_{2g}$ e duas bandas menos intensas (Qs) na região de 510-650 nm atribuídas as transições de orbital b_{1u} para os estados eletrônicos vibracionais dos orbitais b_{2g} e b_{3g} . Entretanto, com a inserção de grupamentos sulfonatos volumosos e retiradores de densidade eletrônica na porfirina, há uma modificação na simetria do macrociclo porfirínico o que resulta na simplificação do espectro eletrônico com apenas duas bandas Qs. Essa modificação espectral após a sulfonação já foi descrita na literatura [73,81,82].

Além disso, nesse espectro (**Figura 29a**) a banda intensa (Soret) em 416 nm se mostra alargada sugerindo a possibilidade de sobreposição de duas ou mais bandas finas e intensas que podem ser atribuídas a presença de atropoisômeros dessa porfirina.

O espectro de RMN ^1H da porfirina base livre $\text{Na}_4[\text{H}_2(\text{TDFSP})]$ (**Figura 30**) apresenta um sinal na região entre 7,4 e 7,7 ppm (*m*, 4H) que pode ser atribuído aos átomos de hidrogênio em posições *meta* nos grupos substituintes meso fenila do macrociclo porfirínico [73]. Além disso, o sinal na região entre 8,2 e 8,6 ppm (*m*, 4H) pode ser atribuído aos átomos de hidrogênio em posições *para* nos grupos substituintes meso fenila do macrociclo porfirínico e o sinal na região entre 8,8 e 9,2 ppm (*m*, 8H) atribuído aos átomos de hidrogênio em posições β -pirrólicas no macrociclo porfirínico [73]. Esperava-se que todos os oito átomos de hidrogênio em posições β -pirrólicas no macrociclo porfirínico fossem encontrados em um ambiente químico equivalente, por isso deveriam apresentar um sinal simpleto, todavia, observou-se no espectro de RMN (**Figura 30**), entre 8,8 e 9,2 ppm, um sinal multiplete, o que pode indicar a obtenção de atropoisômeros dessa porfirina. Os atropoisômeros dessa porfirina se caracterizam pela rotação dos substituintes meso fenílicos no macrociclo porfirínico, o que causa a mudança de ambiente químico para os hidrogênios β -pirrólicos que podem ser discriminados no espectro de RMN por meio da obtenção de um multiplete [84,85].

Os resultados dessa técnica de caracterização sugere que quatro átomos de hidrogênio em posições *meta* nos grupos substituintes meso fenila do macrociclo porfirínico foram substituídos, provavelmente, por grupos sulfonato, como era o objetivo utilizando a metodologia empregada, indicando a tetrasulfonação da porfirina base livre $[\text{H}_2(\text{TDFPP})]$ resultando na porfirina base livre tetrassulfonada $\text{Na}_4[\text{H}_2(\text{TDFSP})]$ [73].

Por fim, não foram observados nos espectros sinais indexados aos hidrogênios de grupamentos ácidos sulfônicos ($\text{SO}_3\text{-H}$) o que sugere que tais grupos funcionais foram devidamente neutralizados com a solução aquosa de NaOH e podem ter sido

formados os grupamentos sulfonatos (SO_3Na) com contra cátion Na o que corrobora a fórmula $\text{Na}_4[\text{H}_2(\text{TDFSPP})]$.

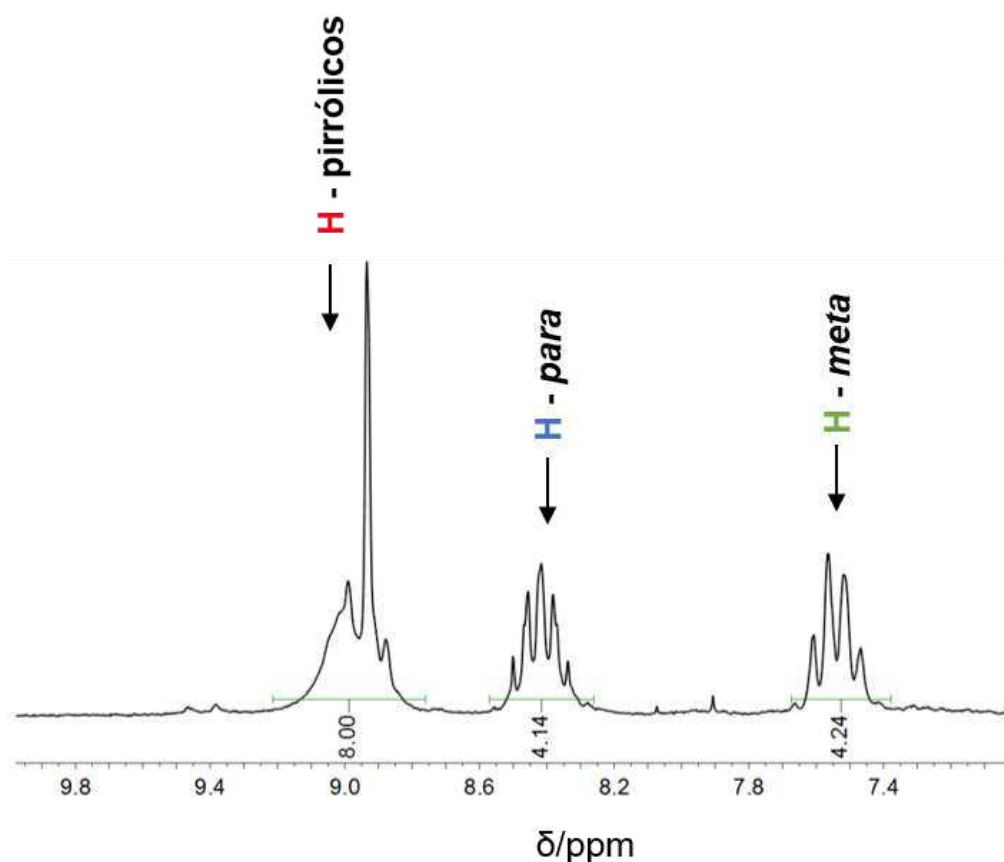


Figura 30. Espectro de RMN ^1H da porfirina base livre tetraniônica $[\text{H}_2(\text{TDFSPP})]^{4-}$ em solução de metanol deuterado.

A manganês porfirina $\text{Na}_4[\text{Mn}(\text{TDFSPP})(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_3)]$ (MnP) foi obtida pela metalação da porfirina base livre tetrassulfonada $\text{Na}_4[\text{H}_2(\text{TDFSPP})]$ com acetato de manganês em ácido acético (**Figura 31**). No método de metalação, os íons acetato (provenientes do sal e da parcial ionização do ácido acético) atuam como base de Brønsted-Lowry para desprotonar os átomos de nitrogênio pirrólicos da porfirina, facilitando a inserção do metal na cavidade porfirínica e consequentemente a formação do composto de coordenação [74].

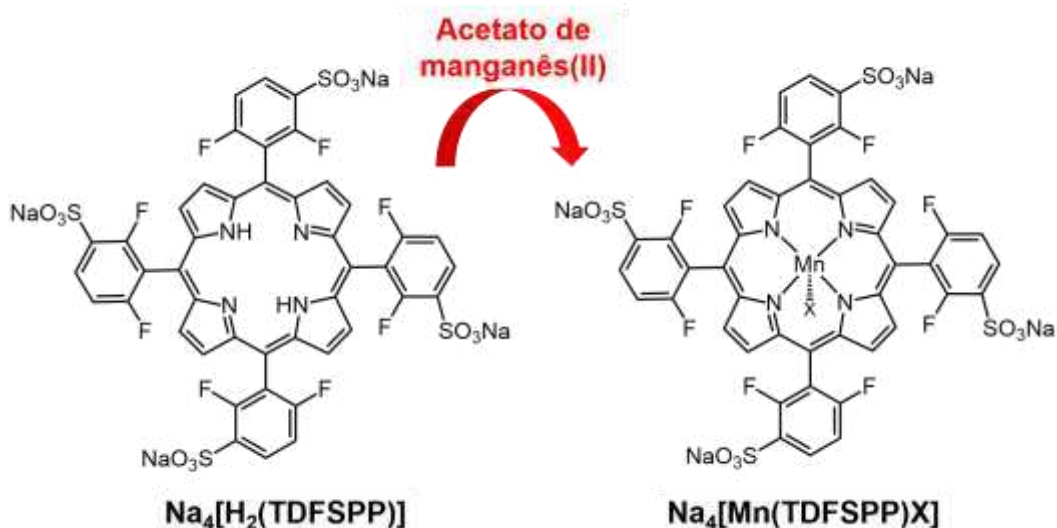


Figura 31. Representação esquemática da reação de metalação da porfirina base livre $\text{Na}_4[\text{H}_2(\text{TDFSPP})]$ para a obtenção da $\text{Na}_4[\text{Mn}(\text{TDFSPP})\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_3]$.

Com a coordenação do íon de manganês(III) no macrociclo porfirínico ocorre o aumento de simetria de D_{2h} para D_{4h} na molécula. Além disso, ocorre uma mudança de simetria dos orbitais de fronteira, sendo que os orbitais HOMO passam a ter simetria a_{1u} e a_{2u} e os orbitais LUMO passam a ser duplamente degenerados com simetria e_g (**Figura 25**).

O espectro eletrônico da MnP (**Figura 30b**) apresentou a banda Soret em 461 nm com deslocamento batocrômico em relação a porfirina base livre (banda Soret em 416 nm) atribuída à transição eletrônica do orbital de simetria a_{1u} ao orbital de simetria e_g ($a_{1u} \rightarrow e_g$) [85,86]. Outro efeito da maior simetria da MnP em comparação a porfirina base livre é a diminuição da quantidade de bandas Qs, pois o espectro passa a apresentar apenas duas bandas Qs na região de 500 a 600 nm atribuídas às transições eletrônicas de orbitais de simetria a_{2u} para os estados eletrônicos vibracionais dos orbitais de simetria e_g . Além disso, no espectro eletrônico da MnP observa-se três bandas em 330 nm, 370 nm e 395 nm devido a transferência de carga ligante metal (TCLM) o que também é um indicativo da obtenção do composto de coordenação com manganês(III) [19–24].

Apesar de se realizar a metalação da porfirina com íons manganês(II), esse íon metálico quando coordenado aos nitrogênios da porfirina se mantém fora da cavidade porfirínica em uma geometria instável, além disso, os íons manganês(II) são facilmente oxidados ao ar, ou seja, após a reação de metalação é termodinamicamente favorável a obtenção de manganês(III) porfirina. Então, quando se tem manganês(III) porfirina, o complexo se encontra em geometria D_{4h} favorecendo que os orbitais de simetria e_g do íon metálico se encontrem em uma

faixa de energia ideal para a sobreposição com orbitais de simetria e_g da porfirina, tornando assim o complexo muito estável [19–24].

Os espectros vibracionais da porfirina base livre $[H_2(TDFPP)]$, da porfirina base livre tetrassulfonada $Na_4[H_2(TDFSPP)]$ e da metaloporfirina $Na_4[Mn(TDFSPP)(O_2C_2H_3)]$ são apresentados na **Figura 32**.

O espectro vibracional FTIR da porfirina base livre $[H_2(TDFPP)]$ (**Figura 32a**) mostra bandas referentes ao esqueleto carbônico do macrociclo porfirínico (**Tabela 4**) na região de 713 a 1600 cm^{-1} , devido a vibração de ligações C-H, C=C e C-N no macrociclo [82]. Além disso, mostra uma banda em 3300 cm^{-1} referente a deformação axial da ligação N-H e uma banda em 1650 cm^{-1} atribuída a deformação angular da ligação N-H, o que indica que os átomos de nitrogênio pirrólicos do macrociclo porfirínico encontram-se protonados [83,84].

Tabela 4. Tentativas de atribuição das principais bandas vibracionais referentes ao esqueleto carbônico das porfirinas sintetizadas nesse trabalho a exemplo da $[H_2(TDFPP)]$ [83,84].

Número de onda/ cm^{-1}	Tentativa de atribuição
3300	Deformação axial N-H
1650	Deformação angular N-H
1587	Deformação angular C=C no anel
1552	Deformação angular C=C no anel
1466	Deformação axial R'-CH-R"
1338	Deformação axial C-N
1153	Deformação C-H no plano do anel
1075	Deformação C-H no plano do anel
1004	Deformação angular C=C no anel
962	Deformação C-H fora do plano do anel
798	Deformação C-H fora do plano do anel
777	Deformação C-H <i>trans</i> CH fora do plano
713	Deformação C-H <i>cis</i> CH fora do plano

O espectro vibracional FTIR da porfirina base livre $Na_4[H_2(TDFSPP)]$ (**Figura 32b**) apresenta também as bandas típicas referentes ao esqueleto carbônico do

macrociclo porfirínico (**Tabela 4**), assim como mostra uma banda em 1650 cm^{-1} atribuída a deformação angular da ligação N-H indicando a protonação dos nitrogênios pirrólicos desse macrociclo. Além disso, apresenta também o conjunto de bandas em 1132 cm^{-1} e 621 cm^{-1} referente a vibrações S-O dos grupos sulfonatos indicando o sucesso da reação de sulfonação a que foi submetida a porfirina $[\text{H}_2(\text{TDFPP})]$ para a obtenção desse composto [83,84].

O espectro vibracional FTIR da metaloporfirina $\text{Na}_4[\text{Mn}(\text{TDFSPP})(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_3)]$ (MnP) (**Figura 32c**) apresenta bandas atribuídas ao esqueleto carbônico da porfirina tetrasulfonada conforme visto na **Figura 32b (Tabela 4)** e bandas em 1132 cm^{-1} e 621 cm^{-1} referente a vibrações S-O dos grupos sulfonato dos substituintes meso fenilas do macrociclo, além disso, se nota a ausência de bandas referente a deformação axial da ligação N-H, o que indica que os átomos de nitrogênio pirrólicos da porfirina foram necessariamente desprotonados para a coordenação desse macrociclo com o íon metálico [83,84].

O espectro de infravermelho também mostra um conjunto de bandas na região de 1665 cm^{-1} e 1316 cm^{-1} ($\Delta = 349\text{ cm}^{-1}$) que são atribuídas as deformações axiais assimétrico e simétricos, respectivamente, das ligações O-C=O do íon acetato que se encontra em modo de coordenação monodentado à manganês(III) porfirina [83-84]. Pois, segundo Nakamoto [87] a coordenação em modo monodentado de íons acetato ao manganês mostra conjunto de bandas com $\Delta \approx 315\text{ cm}^{-1}$.

Além disso, nesse espectro vibracional observa-se ainda um segundo conjunto de bandas em 1575 cm^{-1} a 1396 cm^{-1} ($\Delta = 179\text{ cm}^{-1}$) referente as deformações axiais assimétrico e simétricos, respectivamente, das ligações O-C=O do íon acetato, quando esse íon se encontra em modo de coordenação em ponte entre duas espécies de manganês(III) porfirina, pois, segundo Nakamoto [87] a coordenação em ponte de íons acetato ao manganês mostra conjunto de bandas com $\Delta \approx 171\text{ cm}^{-1}$. Ou seja, o espectro de infravermelho sugere que o íon acetato pode estar coordenado a MnP em dois distintos modos de coordenação (monodentado e em ponte) [83,84].

O íon acetato livre comumente apresenta um conjunto de bandas na região de 1578 cm^{-1} e 1414 cm^{-1} ($\Delta = 164\text{ cm}^{-1}$) referente as deformações axiais assimétrico e simétricos, respectivamente, das ligações O-C=O do íon acetato [86]. Esse resultado sugere que não tem acetato de sódio ou acetato contra ânion junto com a manganês porfirina.

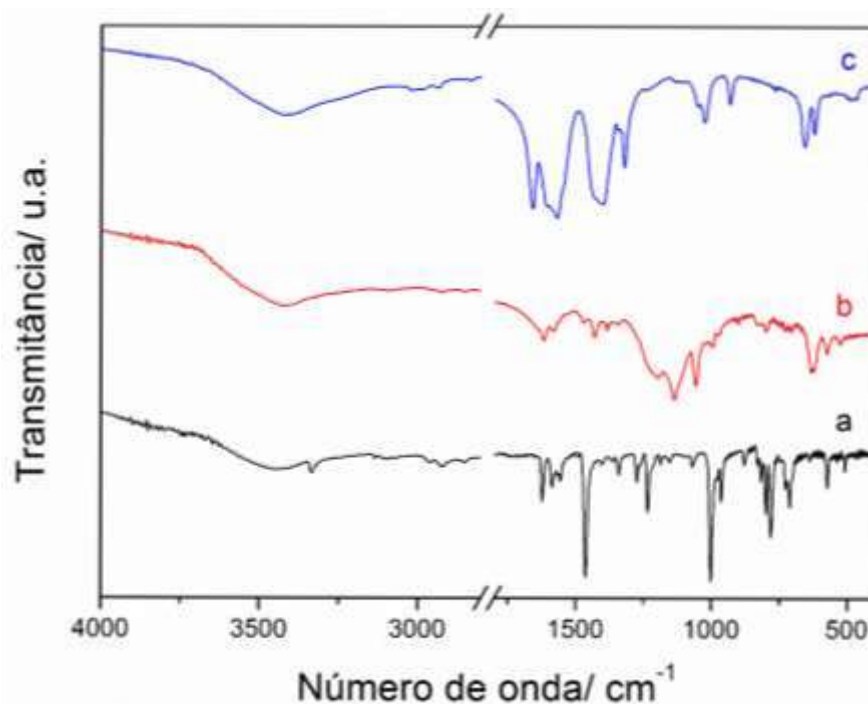


Figura 32. Espectros vibracionais na região do infravermelho (FTIR) dos compostos: (a) porfirina base livre $[H_2(TDFPP)]$, (b) porfirina base livre $Na_4[H_2(TDFSPP)]$ e (c) manganês(III)porfirina $Na_4[Mn(TDFSPP)(O_2C_2H_3)]$.

4.2. PREPARAÇÃO DOS SÓLIDOS SÍLICA/ WO_3 /(MATERIAL LAMELAR)

Os sólidos de **sílica/ WO_3 /(material lamelar)** foram preparados com a finalidade de serem suportes para a imobilização da **MnP**, visando que esses compostos sejam empregados em processos de catálise heterogênea e possam também ser reutilizados após recuperação.

Além disso, esses sólidos foram idealizados e preparados nesse trabalho para serem suportes de espécies catalíticas “não inocentes”, ou seja, com a possibilidade de também desempenharem uma função catalítica e, portanto, viabilizarem a preparação de um catalisador multifuncional atuando em diferentes processos catalíticos em um mesmo vaso de reação (*one pot*) em uma reação sequencial [70]. Nesse caso, a proposição do sólido suporte se baseou na possibilidade de eles atuarem como catalisadores ácidos de Brønsted-Lowry e Lewis, como, por exemplo, na reação de esterificação, devido as características químicas da sua composição.

Para a idealização e preparação desses sólidos suportes (**Figura 33**), inicialmente foram realizadas as sínteses da sílica amorfa de morfologia esférica (S) e da sílica amorfa mesoporosa (SBA-15). Assim, nesse trabalho, investigou-se dois

suportes de sílica com estruturas físicas distintas, a sílica amorfa de morfologia esférica que costuma apresentar microporos e a sílica SBA-15 que costuma apresentar mesoporos ordenados, sendo assim, espera-se que a interação interfacial da sílica amorfa esférica com o WO_3 seja diferente da interação interfacial da sílica SBA-15 com o WO_3 .

Em seguida, sobre essas sílicas foi sintetizado o óxido de tungstênio (WO_3), obtendo os sólidos denominados sílicas/ WO_3 . Foi escolhido o WO_3 para interagir com a sílica porque trabalhos anteriores do nosso grupo de pesquisa indicaram que os compósitos sólidos de sílica/ WO_3 foram bons catalisadores para atuar em reações que necessitem de ácido de Lewis ou ácido de Brønsted-Lowry, uma vez que nesse compósito se formam as espécies tungstênio(V) que podem atuar como ácidos de Lewis e se encontram grupos (WO-H) que podem atuar como ácidos de Brønsted-Lowry.

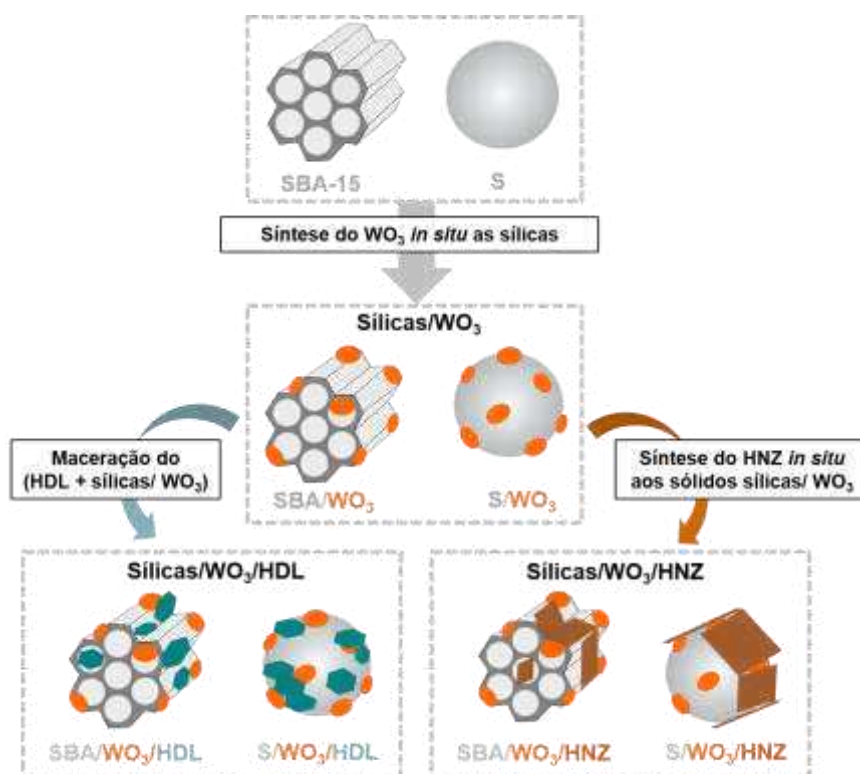


Figura 33. Representação esquemática da construção dos sólidos de sílica/ WO_3 /(sólido lamelar). Essa figura visa ilustrar a síntese do WO_3 na presença das sílicas (amorfa de morfologia esférica **S** e mesoporosa **SBA-15**) para a obtenção dos sólidos de sílicas/ WO_3 assim como, pela síntese do hidroxissal lamelar HNZ sobre os sólidos de sílicas/ WO_3 ilustrar a preparação dos sólidos de sílica/ WO_3 /HNZ e, finalmente, pela interação mecanoquímica do hidróxido duplo lamelar HDL a obtenção dos sólidos de sílica/ WO_3 /HDL.

Por fim, foi sintetizado o hidroxissal lamelar (HNZ) sobre os sólidos de sílicas/ WO_3 , obtendo o suporte resultante denominado **sílicas/ WO_3 /HNZ**; assim como, foi realizada a interação mecanoquímica do hidróxido duplo lamelar (HDL) com os sólidos de sílicas/ WO_3 para obtenção do suporte denominado **sílica/ WO_3 /HDL**. Os materiais lamelares (HDL ou HNZ) foram inseridos nos sólidos de sílica/ WO_3 para que fosse possível a imobilização da MnP nesse suporte, pois, a MnP é tetra-aniônica e pode facilmente ser imobilizada nos sólidos lamelares (HDL ou HSL) que apresentam em suas lamelas carga residual positiva via interações do eletrostáticas. Sugere-se que sem os sólidos lamelares no suportes o único modo de imobilização das MnP seria por aprisionamento físico, o que levaria a baixos valores de *loading* e porcentagem de imobilização da MnP, o que foi confirmado experimentalmente nesse trabalho (ver adiante).

A sílica de morfologia esférica (S) foi sintetizada a partir do método de Stober *et al.* [75]. Esse método é baseado no processo sol-gel hidrolítico catalisado por base ou ácido. No método empregando a catálise básica ocorre para a reação de hidrólise do reagente tetraetilortosilicato (TEOS) que é seguida pela reação de condensação de moléculas de hidróxido de silício, formando a rede de Si-O que resulta na sílica (**Figura 34**).

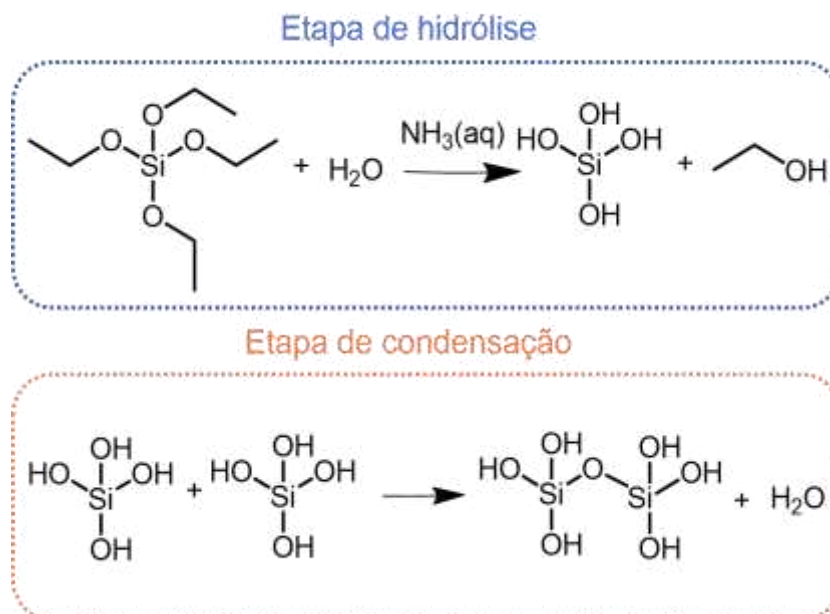


Figura 34. Representação esquemática da formação da sílica gel pelo processo sol-gel que contempla a etapa de hidrólise catalisada do tetraetilortosilicato (TEOS) e a etapa de condensação dos silanóis.

A sílica mesoporosa (SBA-15) foi sintetizada seguindo a metodologia descrita por Zhao *et al.* [83]. Para tal, foi preparada a matriz de sílica pelo método sol-gel hidrolítico com catálise ácida, utilizando o surfactante copolímero Pluronic P123 não iônico como agente direcionador de estrutura. A síntese ocorre em meio ácido, assim o copolímero encontra-se protonado o que facilita a formação de micelas e tubos micelares. O arranjo dessas micelas é responsável pela orientação na formação da rede de sílica e, conseqüentemente, determina o tamanho dos mesoporos e espessura da parede da sílica. Após a síntese, com a remoção do surfactante por meio de calcinação ou lavagem, a sílica é formada com poros no formato do copolímero (**Figura 35**).

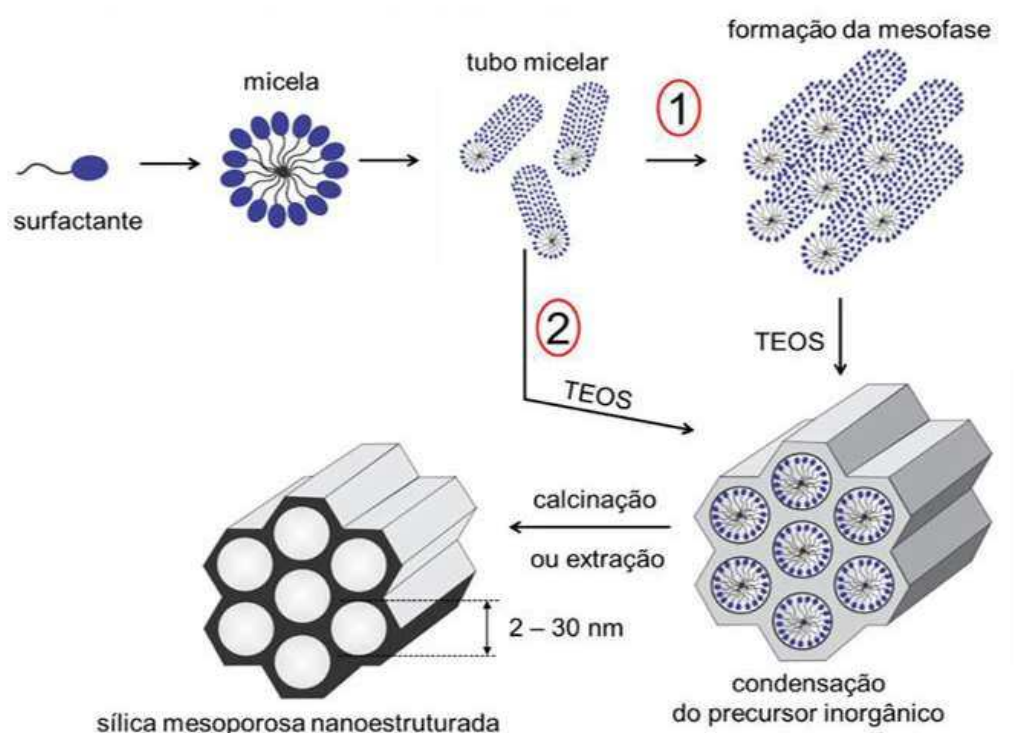


Figura 35. Esquema representativo da formação de uma sílica mesoporosa SBA-15 [83]. Tem de explicar na legenda o que significam os números 1 e 2.

Os sólidos de sílica/ WO_3 (onde sílica refere-se a sílica amorfa esférica obtida pelo processo sol-gel (S) ou sílica amorfa mesoporosa (SBA-15) foram obtidos *in situ* pela síntese do sólido WO_3 na presença de um dos sólidos de sílica.

O sólido WO_3 foi sintetizado pelo método de Nogueira *et al.* [83] que é baseado na síntese do precursor ácido tungstico (H_2WO_4), pela reação do tungstato de sódio com ácido clorídrico, na presença de uma das sílicas previamente preparadas

(amorfa esférica ou mesoporosa) resultando nos sólidos sílica/ H_2WO_4 que, em seguida, são então calcinadas a $500\text{ }^\circ\text{C}$ (**Figura 36**).

Tal procedimento também é classificado como sol-gel e envolve as etapas de protonação dos íons tungstatos seguido da sua condensação em um sólido hidratado denominado de ácido tungstico H_2WO_4 . Após isso, o processo de aquecimento leva a desidratação da espécie de tungstênio H_2WO_4 , resultando no WO_3 na presença das sílicas (**Figura 36**) [56-63].

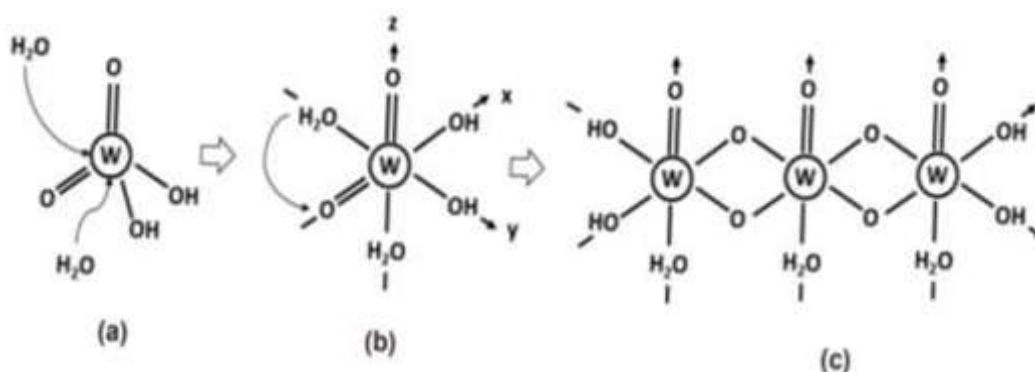


Figura 36. Representação esquemática da formação da espécie ácido tungstico H_2WO_4 . (a) Expansão da esfera de coordenação (oxigênio da água atua como nucleófilo); (b) condensação e hidrólise para a formação do composto H_2WO_4 ; (c) representação da estrutura lamelar do sólido H_2WO_4 . (Adaptada das referências 63 e 84).

Os sólidos de sílicas, seja a sílica amorfa na morfologia esférica (S) ou mesoporosa (SBA-15), foram caracterizados por espectroscopia vibracional FTIR (**Figuras 37a e 37b**).

Os espectros de FTIR mostram bandas nas regiões de $3100\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$ e 1600 cm^{-1} provenientes das vibrações das ligações H-O-H e O-H das moléculas de água adsorvidas. Além disso, mostram uma banda na região de $1300 - 1000\text{ cm}^{-1}$ proveniente da deformação axial das ligações Si-O-Si dos grupos siloxanos, banda na região de 945 cm^{-1} referente a deformação axial das ligações Si-OH dos grupos silanóis e banda na região de 800 cm^{-1} da deformação angular da ligação Si-O de grupos siloxanos [9-13,35-38]. Tais características espectrais sugerem a preparação desses compostos.

Os sólidos de sílica/ H_2WO_4 e de sílica/ WO_3 também foram caracterizados por espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR) (**Figura 37**). Os espectros vibracionais desses sólidos (**Figura 37e, 37f, 37g e 37h**) mostram bandas na região de $3100\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ e 1600 cm^{-1} provenientes das deformações axiais das ligações H-O-H, O-H e $\text{H}_2\text{O-W}$ devido as águas de hidratação e as águas de coordenação [83] presentes no material. Além disso, observam-se também bandas

na região de $1300\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ referente a deformação axial de ligações Si-OH dos grupos silanóis das sílicas [9-13]; uma banda na região de $600\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ proveniente de deformações axiais da ligações W-O-W e W=O dos grupos presentes no H_2WO_4 [83].

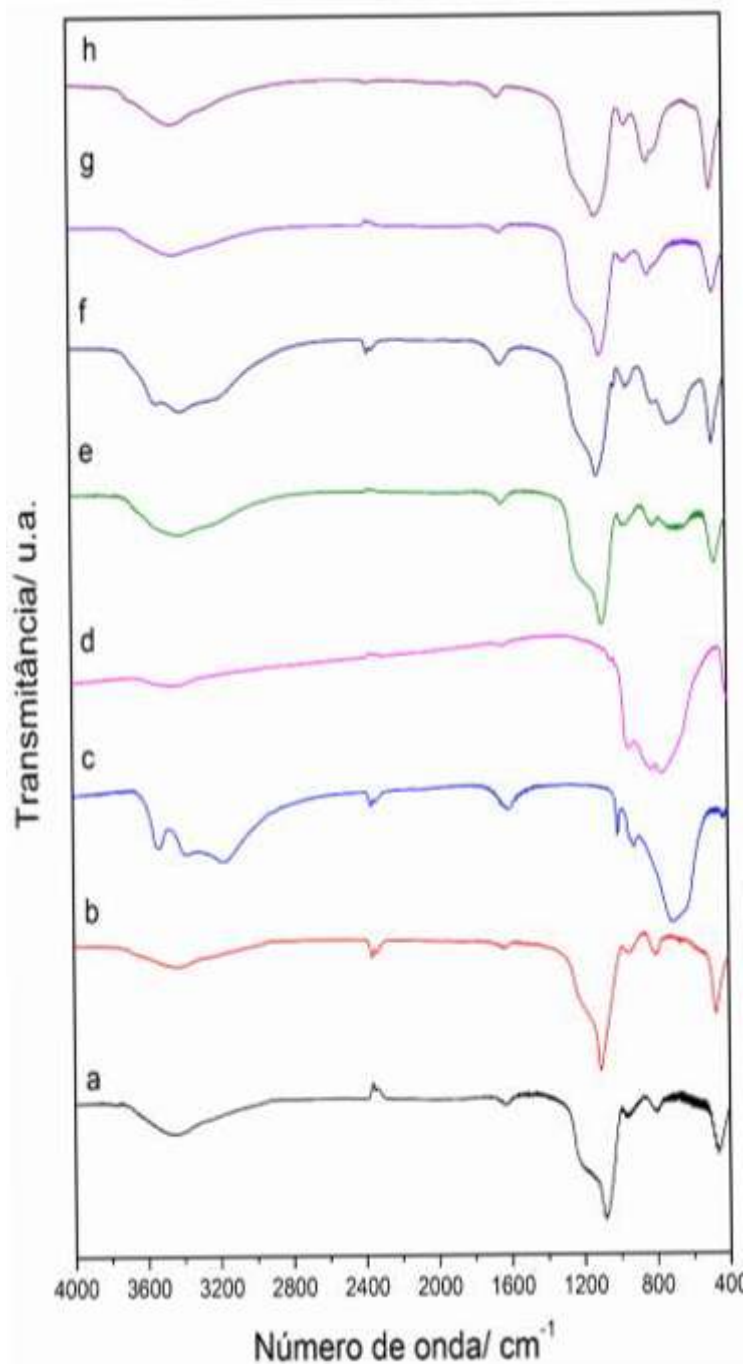


Figura 37. Espectros vibracionais na região do infravermelho (FTIR) dos sólidos: (a) sílica amorfa em morfologia esférica (S), (b) sílica mesoporosa (SBA-15), (c) ácido tungstico (H_2WO_4), (d) óxido de tungstênio (WO_3), (e) sólido S/ H_2WO_4 , (f) sólido SBA/ H_2WO_4 , (g) sólido S/ WO_3 e (h) sólido SBA/ WO_3 .

Os espectros dos sólidos sílica/ WO_3 (**Figura 37g e 37h**) mostram bandas na região de $3100\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ e 1600 cm^{-1} provenientes das vibrações das deformações axiais H-O-H, O-H devido as águas de hidratação e ausência da definição de bandas de águas de coordenação na mesma região [83]. Os espectros também mostram bandas na região de $1000\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ referente a deformação axial de ligações Si-OH dos grupos silanóis das sílicas [9-13]. Além disso, bandas menos intensas na região de $600\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ proveniente de deformações axiais das ligações W-O-W e W=O de grupos presentes no WO_3 também são observadas. A baixa intensidade da banda na região de $600\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ sugere a diluição do WO_3 nas sílicas empregadas nas sínteses *in situ* [83].

Após a preparação dos sólidos sílica/ WO_3 a etapa seguinte foi a obtenção do sólido contendo, além de sílicas e WO_3 , também a presença de compostos lamelares, seja um hidróxido duplo lamelar (HDL) seja um hidroxissal lamelar (HNZ) que foram preparados na presença dos sólidos sílica/ WO_3 . Além disso, os compostos lamelares foram também preparados separadamente e caracterizados.

O hidroxinitrato de zinco (HNZ) preparado foi caracterizado por infravermelho (**Figura 38a**) e o espectro apresenta bandas alargadas nas regiões de $3100\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$ e 1600 cm^{-1} devido as moléculas de água adsorvidas na superfície do sólido e bandas na região de 1385 cm^{-1} e 1365 cm^{-1} referente as deformações axiais e angulares das ligações dos íons nitratos que compõem as lamelas desse sólido [39-41]. Além disso, mostra um conjunto de bandas em 460 cm^{-1} , 520 cm^{-1} e 660 cm^{-1} que são referentes a vibração das ligações Zn-O que compõem a estrutura lamelar do sólido [39-41].

O hidróxido duplo lamelar de Zn/Al (HDL) preparado na proporção (4:1) foi caracterizado por espectroscopia vibracional FTIR (**Figura 38b**). O espectro mostra bandas nas regiões de $3100\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$ e 1600 cm^{-1} proveniente da deformação axial de ligações H-O-H e O-H das moléculas de água adsorvidas e banda na região de 1370 cm^{-1} referente as deformações axiais das ligações dos íons carbonatos que possivelmente estão intercalados nas lamelas desse sólido. Além disso, mostra a banda na região de $500\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ que é proveniente da vibração das ligações Zn-O que compõem a estrutura lamelar do sólido [42-52].

Os espectros vibracionais dos sólidos contendo os compostos lamelares (sílica/ WO_3 /HNZ ou sílica/ WO_3 /HDL) (**Figura 38c, 38d, 38e e 38f**) são de maneira geral muito semelhantes e apresentam uma banda alargada na região de $3100\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$ referente a água sorvida e bandas típicas da sílica em $1000\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ [8-13], do WO_3 em $600\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ [83] e dos compostos lamelares HNZ em 1385 cm^{-1} e 1365 cm^{-1} ou HDL em 1370 cm^{-1} [39-52]. Tais características espectrais indicam a

presença da sílica, WO_3 e de materiais lamelares (HNZ ou HDL) nos sólidos analisados seja com sílica amorfa em morfologia esférica seja mesoporosa no mesmo sólido analisado. No entanto, por meio dessa técnica não é possível inferir sobre o tipo de interação que os vários componentes dos sólidos analisados guardam entre si.

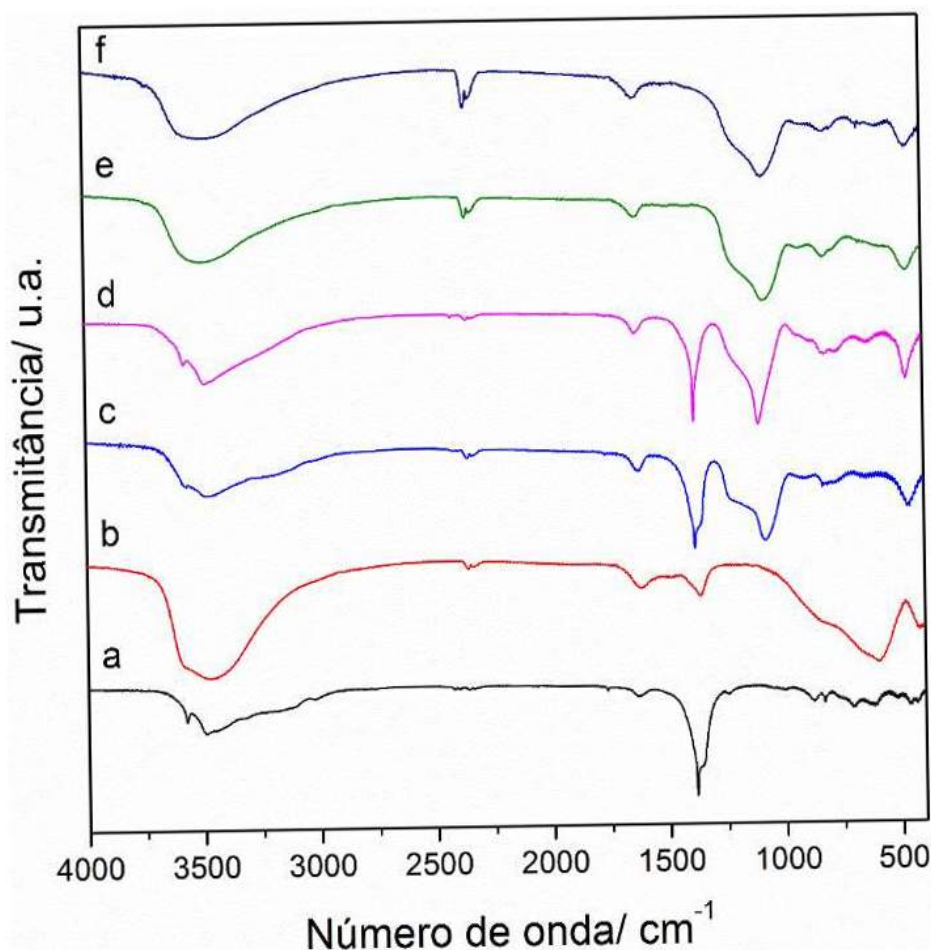


Figura 38. Espectros vibracionais FTIR dos sólidos: (a) HNZ, (b) HDL, (c) S/ WO_3 /HNZ, (d) SBA/ WO_3 /HNZ, (e) S/ WO_3 /HDL e (f) SBA15/ WO_3 /HDL.

As sílicas (amorfa morfologia esférica e mesoporosa SBA-15) também foram caracterizadas por DRX (**Figura 39a e 39b**) e os difratogramas apresentam um halo na região de ângulo 2θ de $15\text{--}30^\circ$ típico de sólidos amorfos, onde não se observa uma organização de unidades de repetição cristalinas a longa distância. Esse resultado é esperado para os sólidos de sílica preparadas pelo processo sol-gel visto que sua estrutura comumente é randômica, ou seja, sem organização cristalina [3-18,35-38].

O difratograma do sólido H_2WO_4 (**Figura 39c**) mostra uma família de picos em valores de ângulos de 2θ de $12,8^\circ$, $25,6^\circ$, $38,4^\circ$ ($d = 6,9 \text{ \AA}$) típica da organização

cristalina lamelar do sólido H_2WO_4 [63]. Entretanto, quando o H_2WO_4 é calcinado a $500\text{ }^\circ\text{C}$, se obtém o sólido WO_3 que apresenta difratograma (**Figura 39d**) que mostra picos em ângulos 2θ de $23,2^\circ$ ($d = 3,80\text{ \AA}$), $23,6^\circ$ ($d = 3,76\text{ \AA}$), $24,4^\circ$ ($d = 3,64\text{ \AA}$) indexados aos planos de difração (001), (020) e (200), respectivamente, que são típicos desse óxido.

Os difratogramas dos sólidos sílica/ H_2WO_4 (**Figura 39e a 39f**), mostram o halo na região de ângulo 2θ de $15\text{--}30^\circ$ indexado para a estrutura da sílica gel, seja ela amorfa obtida pelo processo sol gel ou amorfa e mesoporosa. Além disso, mostram também a família de picos em valores de ângulos de 2θ de $12,8^\circ$, $25,6^\circ$, $38,4^\circ$ ($d = 6,9\text{ \AA}$) típica da organização cristalina lamelar do sólido H_2WO_4 [63].

Os difratogramas dos sólidos sílica/ WO_3 (**Figura 39g e 39h**) também mostram o halo na região de ângulo 2θ de $15\text{--}30^\circ$ referente a presença de sílica nas amostras analisadas, mas também mostram picos em ângulos 2θ de $23,2^\circ$, $23,6^\circ$, $24,4^\circ$ típicos da presença de WO_3 o que indica a obtenção dos sólidos de composição mista de sílicas e WO_3 [63]. Além disso, vale ressaltar que os difratogramas dos sólidos sílica/ WO_3 sugerem que não há contaminações de H_2WO_4 nesses sólidos.

Nos difratogramas dos sólidos WO_3 são comumente observados três picos de difração na região de ângulos 2θ de $22\text{--}25^\circ$, sendo que a posição relativa e intensidade relativa entre esses picos de difração pode indicar a fase cristalina do WO_3 , como pode ser facilmente identificado pela análise comparativa dos difratogramas dos cards do WO_3 monoclinico e ortorrômbico (**Figuras 39i e 39j**).

Vogt *et. al.* mostraram que o WO_3 pode sofrer transição de fases cristalinas dependendo da temperatura na qual foi preparado. Tais transições de fase cristalina comumente ocorrem na seguinte sequência: monoclinica II ($<-43\text{ }^\circ\text{C}$), triclinica ($-43\text{ }^\circ\text{C}$ a $17\text{ }^\circ\text{C}$), monoclinica I ($17\text{ }^\circ\text{C}$ a $330\text{ }^\circ\text{C}$) (**Figura 39i**), ortorrômbica ($330\text{ }^\circ\text{C}$ a $740\text{ }^\circ\text{C}$) (**Figura 39j**), tetragonal ($>740\text{ }^\circ\text{C}$). Desta forma, como os sólidos WO_3 nesse trabalho foram preparados a $500\text{ }^\circ\text{C}$ se esperava que eles adotassem a fase cristalina ortorrômbica.

Para os sólidos preparados nesse trabalho, WO_3 , S/ WO_3 e SBA/ WO_3 (**Figuras 39d, 39g e 39h**) são apresentados três picos em ângulos 2θ de $23,26^\circ$ (001), $23,68^\circ$ (020) e $24,41^\circ$ (200) que são típicos de espécies de WO_3 monoclinico.

No entanto, em uma análise mais detalhada dos difratogramas na região de ângulos 2θ de $22\text{--}25^\circ$ foram observadas algumas variações dos padrões de difração.

Os difratogramas dos sólidos S/ WO_3 e SBA/ WO_3 (**Figuras 39g e 39h**) tem três picos mais alargados e pouco definidos, ou seja, outros picos de outras fases

crystalinas podem estar compondo esse conjunto de três picos, o que sugere uma mistura de fases cristalinas (ortorrômbica e monoclinica) nesses sólidos.

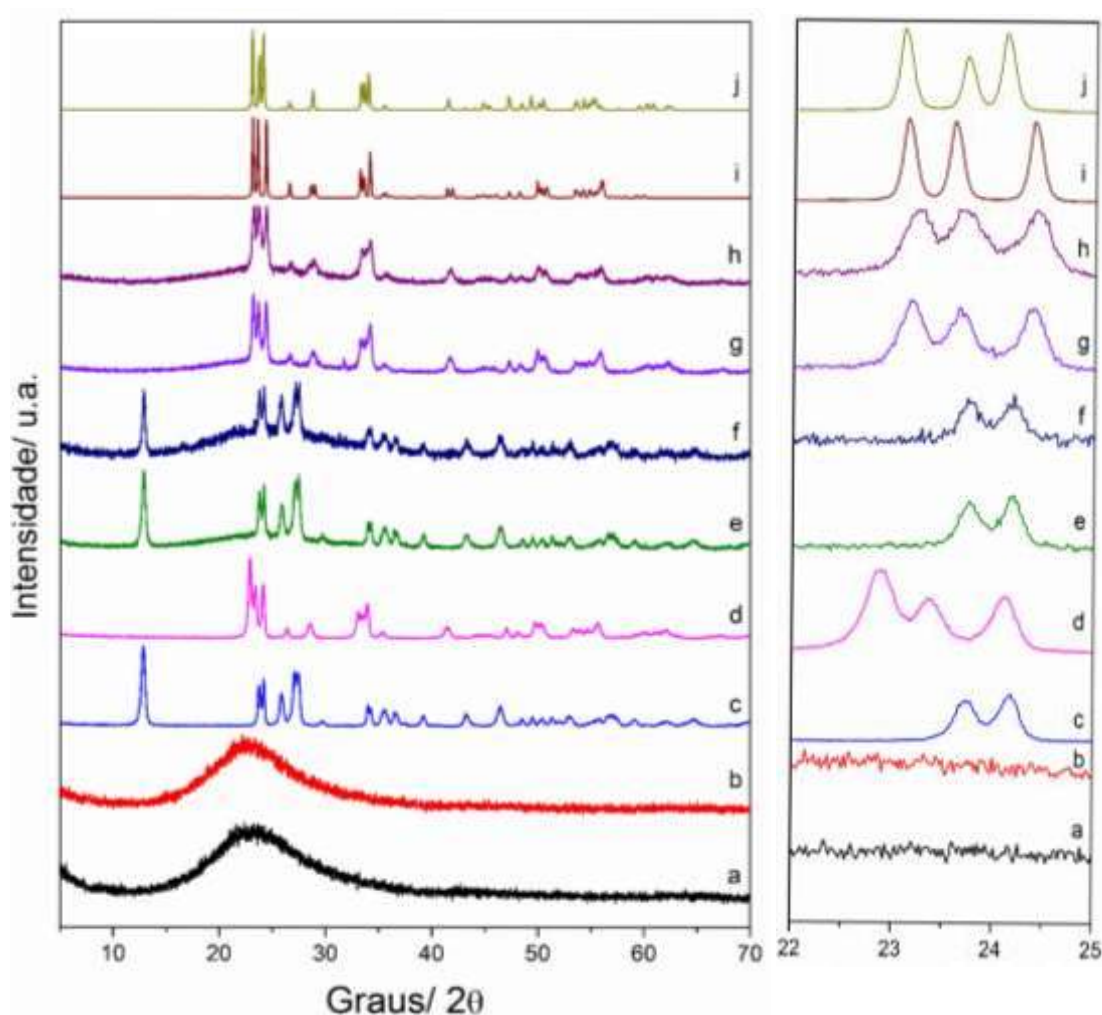


Figura 39. Difratogramas dos sólidos: (a) sílica – S, (b) sílica – SBA-15, (c) H_2WO_4 , (d) WO_3 , (e) S/ H_2WO_4 , (f) SBA/ H_2WO_4 , (g) S/ WO_3 e (h) SBA/ WO_3 , (i) card 43-1035 WO_3 monoclinico, (j) card 20-1324 WO_3 ortorrômbico. No detalhe, são observados os mesmos difratogramas, no entanto ampliados na região em ângulos de 2θ entre 22 e 25 graus.

Os sólidos resultantes da adição dos compostos lamelares aos sólidos sílica/ WO_3 foram caracterizados também por DRX (Figura 39). Além disso, para fins de comparação, foram feitas também as análises dos sólidos de HNZ e HDL puros (sem interagirem com os sólidos sílica/ WO_3).

O difratograma do sólido de HNZ puro (**Figura 40a**) apresenta picos em ângulos de 2θ de $9,0^\circ$, $18,0^\circ$ e $27,0^\circ$ indexados aos planos de difração (200), (400) e (600) que correspondem à distância basal de 9,8 Å característico da fase $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ esperada para esse sólido que tem íons nitratos intercalados

entre as lamelas [39-41]. Além disso, apresenta uma grande quantidade de picos de difração na região em ângulos de 2θ de 15-60° típicos para essa classe de sólidos lamelares.

O difratograma do sólido de HDL puro (**Figura 40b**) apresenta picos em ângulos 2θ de 11,3°, 22,6°, 33,9° e 45,2° indexados como os planos de difração (003), (006), (009), (012), respectivamente, que são típicos dessa classe de sólidos lamelares, o que indica o empilhamento de lamelas no eixo z (**Figura 41**) com uma distância basal de 7,8 Å. Essa distância basal foi calculada utilizando a equação da Lei de Bragg (**Equação 1**) e o terceiro pico basal em 33,9° do plano de difração (009). Além disso, o difratograma apresenta picos em ângulos 2θ de 59,7° e 61,0° indexados como os planos de difração (110), (113), e se referem ao crescimento das lamelas no plano xy (**Figura 41**) [42-52].

$$\text{Lei de Bragg: } n \lambda = 2 d \sin \theta$$

(Equação 1)

Os difratogramas dos sólidos resultantes da interação de sílicas/ WO_3 e os compostos lamelares (sílica/ WO_3 /HNZ ou sílica/ WO_3 /HDL) (**Figura 40c, 40d, 40e e 40f**) apresentam o halo na região de ângulo 2θ de 15-30° devido à presença nos materiais analisados da estrutura da sílica como esperado [9-13] e um conjunto de picos em ângulos 2θ de 23,2°, 23,6°, 24,4° típicos do WO_3 [63]. Com a ampliação do difratograma na região de ângulos 2θ de 22-25° se pode observar que os três picos estão alargados e pouco definidos, pois, possivelmente compõem um conjunto de picos de fases cristalinas (ortorrômbica e monoclinica) do WO_3 .

Além disso, os difratogramas apresentam também os picos referentes ao material lamelar (HNZ ou HDL) [39-52], o que indica a presença desses compostos lamelares nos sólidos de sílica/ WO_3 , seja por interações químicas ou pela simples mistura física. Além disso, foi possível observar que os picos basais dos materiais lamelares estão menos intensos nos sólidos sílica/ WO_3 /material lamelar, sugerindo um possível processo de deslaminação ou esfoliação do composto lamelar durante a sua preparação.

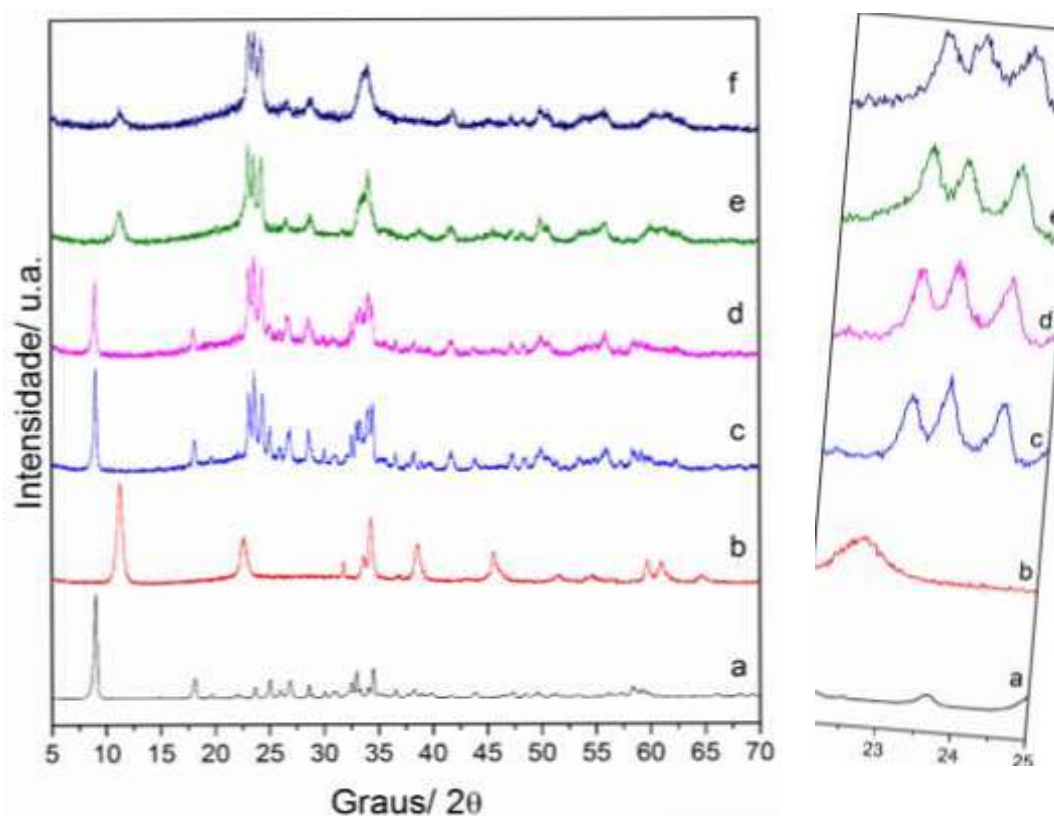


Figura 40. Difratogramas dos sólidos: (a) HNZ, (b) HDL, (c) S/ WO_3 /HNZ, (d) SBA/ WO_3 /HNZ, (e) S/ WO_3 /HDL e (f) SBA/ WO_3 /HDL.

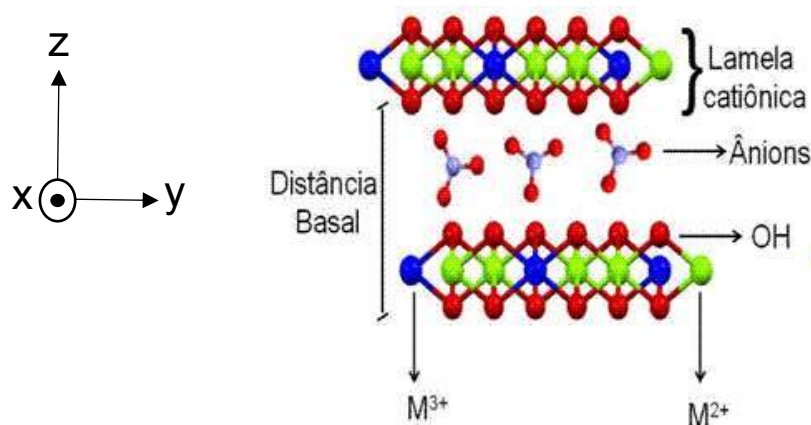


Figura 41. Representação esquemática da estrutura dos hidróxidos duplos lamelares: (a) visão lateral e (b) visão superior de uma lamela.

Os materiais preparados foram analisados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET) (**Figuras 42, 44 e 45**).

As imagens de MEV e MET do sólido de HNZ (**Figura 42a e 42b**) mostram partículas no formato de placas retangulares empilhadas e pouco deslaminadas que são típicas dos hidroxissais lamelares [39-41].

As imagens de MET do HDL (**Figura 42c**) mostram placas hexagonais empilhadas e deslaminadas típicas de sólidos lamelares como os HDL [42-52].

Nas micrografias de ambos os sólidos lamelares se observa de maneira geral uma uniformidade de formas de partículas e não se observaram partículas de morfologias diferentes que possam ser atribuídas a espécies contaminantes e não lamelares como ZnO ou Al₂O₃, indicando a pureza dos sólidos preparados. Ressalta-se que tais imagens representam as amostras em sua totalidade.

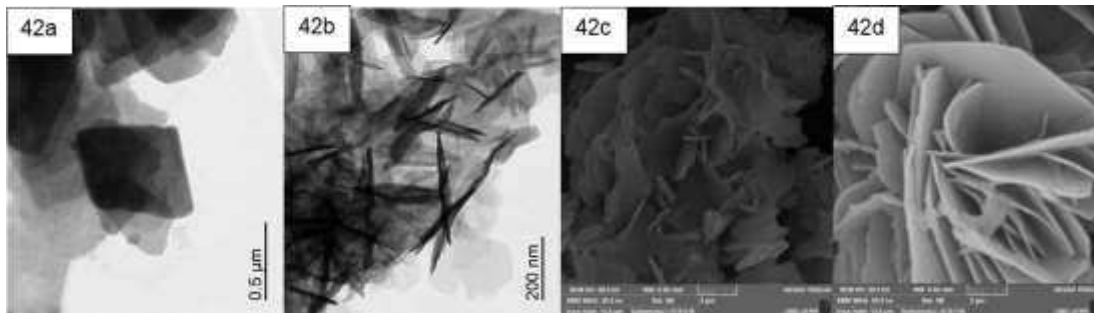


Figura 42. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) dos sólidos: (a) HNZ, (b) HDL; e imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos sólidos: (c) HNZ, (d) HDL.

Stober *et al.* mostrou em 1968 [82] que a razão da concentração de reagente/catalisador/água/amônia durante a síntese das partículas de sílica é fundamental para o controle do seu tamanho e forma. A **Figura 43** (adaptada de Stober *et al.* [82]) mostra um gráfico que relaciona o diâmetro das partículas de sílica com a concentração de água e de amônia na síntese da sílica pelo processo sol-gel.

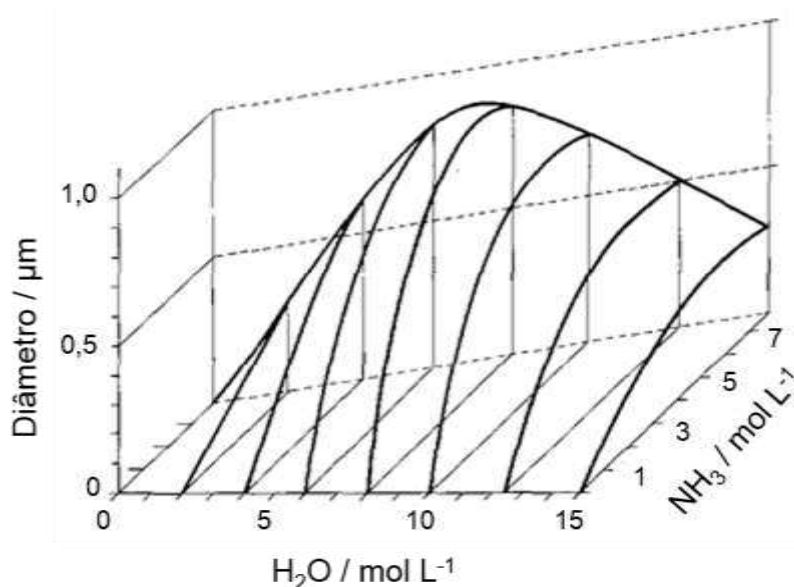


Figura 43. Gráfico adaptado de Stober *et al.* [82] que relaciona o diâmetro de partículas de sílica com a concentração de água e de amônia na reação de síntese de sílica pelo processo sol-gel.

Na síntese da sílica de morfologia esférica foi usada a razão 1:3 de água/amônia esperando-se obter partículas de diâmetro médio de 300 nm [82]. As imagens de MEV e MET (**Figura 44a e 44g**) da sílica mostram partículas esféricas, dispersas e com diâmetro uniforme de aproximadamente 285 nm muito próximas de 300 nm. No entanto, o principal fator que pode ter contribuído para não se obter partículas de sílica com diâmetro de 300 nm foi a variação do volume do meio de reação por processos de evaporação do solvente e do catalisador, o que provocou a variação da concentração dos reagentes e catalisador durante a síntese e consequentemente modificou a cinética os processos de crescimento das partículas de sílica resultando em partículas de tamanhos menores.

As imagens de MEV e MET (**Figura 44b e 44h** respectivamente) da sílica mesoporosa SBA-15 mostram uma morfologia vermiforme homogênea e bem definida, além disso, é possível identificar os poros da sílica [83]. O uso do Pluronic P123 como agente direcionador de estrutura orienta a formação dessa morfologia vermiforme e mesoporos [83].

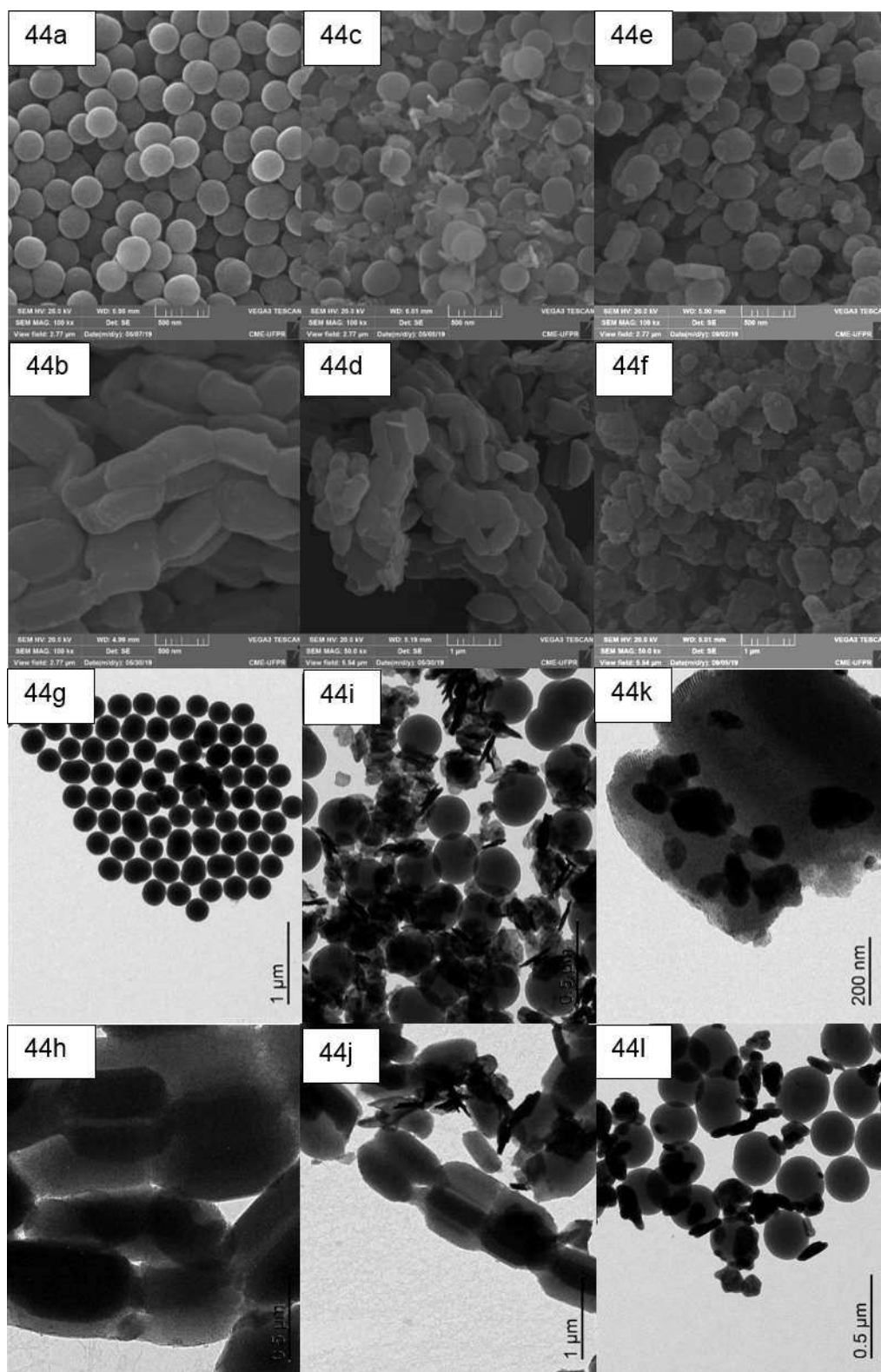


Figura 44. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos sólidos: (a) sílica amorfa obtida pelo processo sol-gel (S), (b) sílica mesoporosa (SBA-15), (c) $\text{S}/\text{H}_2\text{WO}_4$, (d) $\text{SBA}/\text{H}_2\text{WO}_4$, (e) S/WO_3 e (f) SBA/WO_3 . Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) dos sólidos: (g) S, (h) SBA, (i) $\text{S}/\text{H}_2\text{WO}_4$, (j) $\text{SBA}/\text{H}_2\text{WO}_4$, (k) S/WO_3 e (l) SBA/WO_3 .

As imagens de MEV e MET dos sólidos sílica/H₂WO₄ (**Figura 44c, 44i, 44d e 44j**) mostram partículas esféricas [82] ou vermiformes [35-38] atribuídas à sílica que foram recobertas por estruturas de placas deslaminadas atribuídas ao sólido H₂WO₄ [83] indicando a mistura física homogênea dos sólidos de sílica e de H₂WO₄. As imagens de MEV e MET dos sólidos sílica/WO₃ (**Figura 44e, 44k, 44f e 44l**) mostram partículas mais escuras de aspecto esférico (ou vermiformes) atribuídas a sílica que foram recobertas por partículas sem forma definida atribuídas ao WO₃ [83], indicando o estabelecimento de interação química entre os dois sólidos de sílica e WO₃ [63]. Tais imagens representam a totalidade da amostra.

As imagens de MEV e MET para os sólidos de sílica/WO₃/HDL (**Figura 45a, 45b, 45e e 45f**) e sílica/WO₃/HNZ (**Figura 45c, 45d, 45g e 45h**) apresentam partículas de forma esféricas (ou vermiforme) atribuídas a sílica amorfa preparada pelo processo sol-gel ou a sílica mesoporosa SBA-15 [35-38,82] que foram recobertas por partículas sem forma definida (embora esferoides em alguns casos e geralmente escuras) referente ao WO₃ [83]. Além disso, particularmente nas imagens de MET é possível observar que as partículas em alguns casos estão recobertas por placas finas deslaminadas (semelhante a trapos mais transparentes) sugerindo a presença dos materiais lamelares de HDL ou HNZ [39-52]. Essas imagens também sugerem que possa existir uma interação forte entre as partículas de forma esféricas (ou vermiforme) e o sólido lamelar, visto que não se encontra em outras regiões da amostra placas segregadas de material lamelar que não estejam associadas às partículas que tem forma esféricas (ou vermiforme). Tais imagens representam a amostra em sua totalidade.

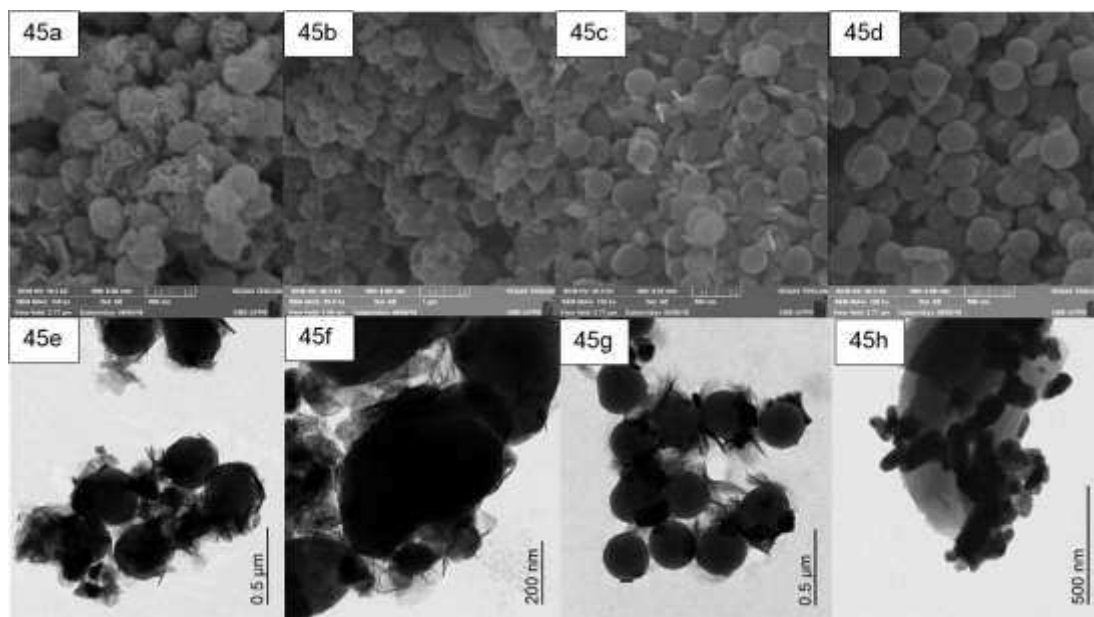


Figura 45. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos sólidos: (a) S/WO₃/HDL, (b) SBA/WO₃/HDL, (c) S/WO₃/HNZ e (d) SBA/WO₃/HNZ. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) dos sólidos: (e) S/WO₃/HDL, (f) SBA/WO₃/HDL, (g) S/WO₃/HNZ e (h) SBA/WO₃/HNZ.

Os espectros vibracionais Raman dos sólidos suportes preparados (**Figura 46**) apresentam duas bandas pouco intensas em 93 cm⁻¹ e 135 cm⁻¹ que são referentes as vibrações das ligações W-W na rede cristalina do WO₃ [87–89]. Esses espectros também apresentam duas bandas em 273 cm⁻¹ e 330 cm⁻¹ que são referentes as deformações axiais e angulares das ligações O-W-O, respectivamente. Além disso, apresentam outro conjunto de bandas, mais alargadas e intensas, em 719 cm⁻¹ e 810 cm⁻¹ que são indexadas as vibrações síncronas e assíncronas dos anéis de poli tungstatos [WO₆], sendo que, quanto maior a quantidade de unidades tungstatos e maior o grau de desidratação do sólido, maior o deslocamento dessas bandas para região de maior frequência [87–89].

A partir do espectro vibracional Raman também foi possível investigar sobre a fase cristalina do WO₃ presente nos sólidos analisados. O WO₃ pode assumir as fases cristalinas ortorrômbica, hexagonal, monoclinica ou triclínica. Diaz-Reys *et al.* [87] sugeriram em seus trabalhos que as bandas vibracionais em 80, 126, 269, 322, 710 e 801 cm⁻¹ estão presentes nos sólidos de WO₃ na fase monoclinica. Todavia, quando o WO₃ apresenta o conjunto de bandas vibracionais deslocadas para maiores valores de frequências (96, 138, 276, 331, 721 e 801 cm⁻¹) a fase predominante é a fase triclínica. Além disso, Garcia-Sanchez *et al.* [88] sugeriram que apenas as bandas vibracionais em 106, 348 e 924 cm⁻¹ estão presentes nos sólidos de WO₃ na

fase ortorrômbica (**Tabela 5**). Essas considerações partem do pressuposto que o deslocamento das bandas no espectro para maiores valores de frequência está relacionado ao aumento da concentração de W e diminuição da concentração de H₂O no sólido o que causa mudanças do seu hábito cristalino, levando-o a transição da fase monoclinica para as fases triclinica e ortorrômbica [87–89].

A partir do espectro Raman dos sólidos de WO₃ (**Figura 46**), preparados nesse trabalho, e das conclusões levantadas por J. Díaz-Reyes *et al.* [87] e por Garcia-Sanchez *et al.* [88] é possível sugerir que os sólidos preparados apresentam WO₃ predominantemente nas fases monoclinica e triclinica.

As conclusões obtidas pela análise criteriosa dos espectros vibracionais Raman corroboram os resultados de DRX que sugeriam o WO₃ encontrava-se em fase cristalina monoclinica e possivelmente detinha contaminações de outras fases (ortorrômbica e triclinica), o que agora se indica como contaminação de fase triclinica do WO₃ [85-87].

Tabela 5. Atribuição das principais bandas vibracionais Raman referente aos sólidos de WO₃.

Monoclinico	Triclinico	Ortorrômbico	Atribuição
ν / cm^{-1}	ν / cm^{-1}	ν / cm^{-1}	
801	812	-	Deformação axial W-O-W
710	721	924	Vibração no W ₂ O ₆ e W ₃ O ₈
322	331	348	Deformação angular O-W-O
269	276	-	Deformação axial O-W-O
126	138	106	W-W
80	96	-	W-W

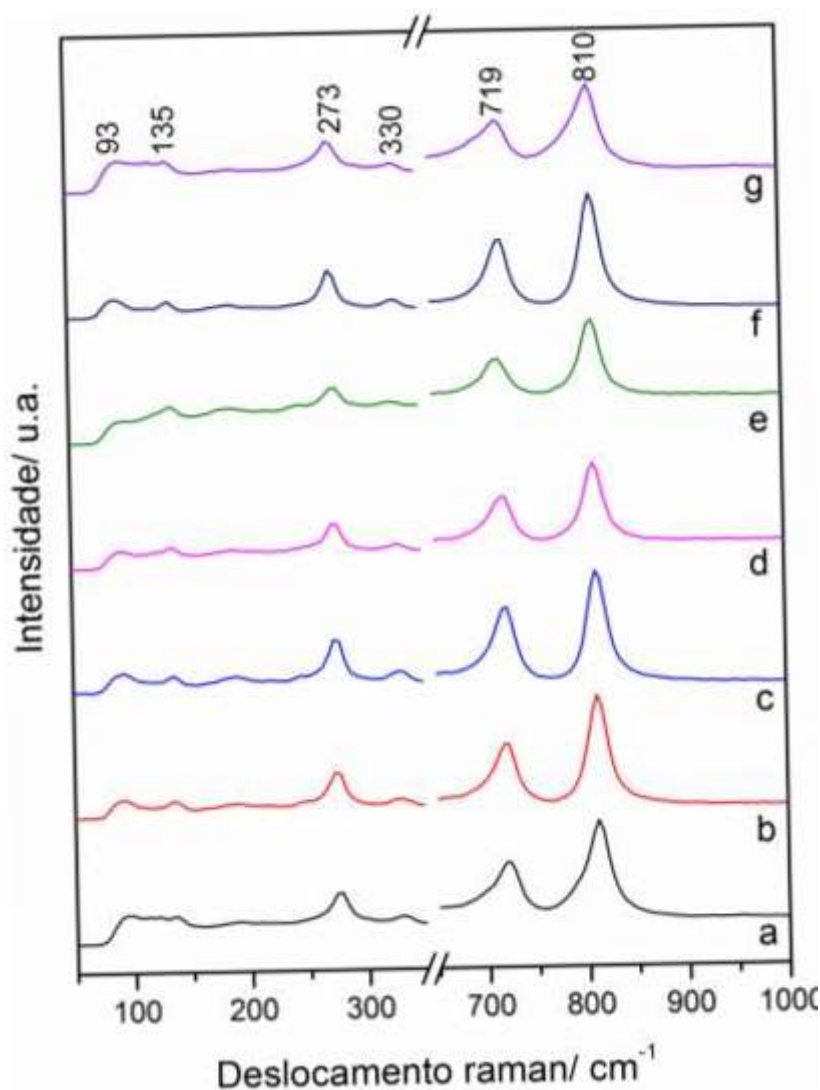


Figura 46. Espectros vibracionais Raman dos sólidos: (a) WO_3 , (b) S/WO_3 , (c) SBA/WO_3 , (d) $\text{S/WO}_3/\text{HNZ}$, (e) $\text{SBA/WO}_3/\text{HNZ}$, (f) $\text{S/WO}_3/\text{HDL}$ e (g) $\text{SBA/WO}_3/\text{HDL}$.

Os materiais preparados foram analisados por ressonância paramagnética eletrônica (EPR) visto ser as espécies de tungstênio (V) paramagnéticas e passíveis de análise por essa técnica. Essas espécies são frequentemente encontrados como contaminantes em sólidos preparados por calcinação visando se obter o WO_3 onde o tungstênio no estado de oxidação VI é diamagnético [58–60,90–92]. Os espectros de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) são apresentados na **Figura 47**.

Nos espectros dos sólidos H_2WO_4 e WO_3 (**Figura 47a e 47b**) se observam sinais estreitos e pouco intensos na região de 3250 a 3750 G com os quais se podem determinar valores de constantes giromagnéticas $g(\text{H}_2\text{WO}_4) = 1,91$ e $g(\text{WO}_3) = 2,01$. Esses sinais de RPE têm valores de g que são próximos do valor do g do elétron livre e podem ser atribuídos à presença de espécies de radicais livres que estão presos

nos defeitos estruturais do sólido como um todo, como vacâncias de oxigênio ou vacância do tungstênio, dos sólidos H_2WO_4 e WO_3 [90–92].

Nos espectros dos sólidos $\text{S}/\text{WO}_3/\text{HNZ}$, $\text{SBA}/\text{WO}_3/\text{HNZ}$, $\text{S}/\text{WO}_3/\text{HDL}$, $\text{SBA}/\text{WO}_3/\text{HDL}$ (**Figura 47c, 47d, 47e e 47f**) se observam sinais alargados na região de 2000 a 3000 G com os quais se pode determinar um valor de constante giromagnética (g) = 2,58. Esses sinais alargados e o valor de $g = 2,58$ observado são típicos para espécies paramagnéticas de W^{5+} ou W^{4+} em sólidos do tipo *bulk* (massivos) [88-90].

A origem desses sinais no espectro de RPE pode estar relacionado à distorção da estrutura cristalina do WO_3 na presença da SiO_2 , o que pode levar a mudanças significativas na esfera de coordenação do WO_3 e, como consequência, na variação do estado de oxidação do tungstênio (**Figura 48**). O W^{6+} do WO_3 pode sofrer redução a W^{4+} que é uma espécie paramagnética estável, todavia, nesse processo pode-se formar também uma espécie paramagnética intermediária de W^{5+} que tem um elétron desemparelhado e o spin eletrônico total igual a $\frac{1}{2}$, ou seja, que gera um único sinal no espectro de RPE, uma vez desconsideradas todas as interações hiperfinas e super-hiperfinas [88-90].

As interações do tipo hiperfinas parecem não ocorrer visto que não foram observados sinais relativos a desdobramentos hiperfinos nos espectros. Porém, interações do tipo super-hiperfinas parecem ocorrer, visto que foram observados desdobramentos super-hiperfinos do sinal principal do espectro em alguns sinais pouco intensos e estreitos, como é mostrado na ampliação dos espectros, principalmente nos compostos contendo o material lamelar HDL (**Figuras 47c, 47d, 47e e 47f**). Os sinais referentes aos desdobramentos super-hiperfinos pode ter origem da interação magnética entre as espécies W^{5+} e os prótons provenientes de grupos (W-O-H) [88-90].

Entretanto, também não pode se descartar a hipótese desses sinais de desdobramentos hiperfinos nos espectros de RPE (**Figuras 47c, 47d, 47e e 47f**) estarem associados a espécies metálicas contaminantes nos sólidos de WO_3 , como por exemplo Mn^{2+} ou Mn^{4+} .

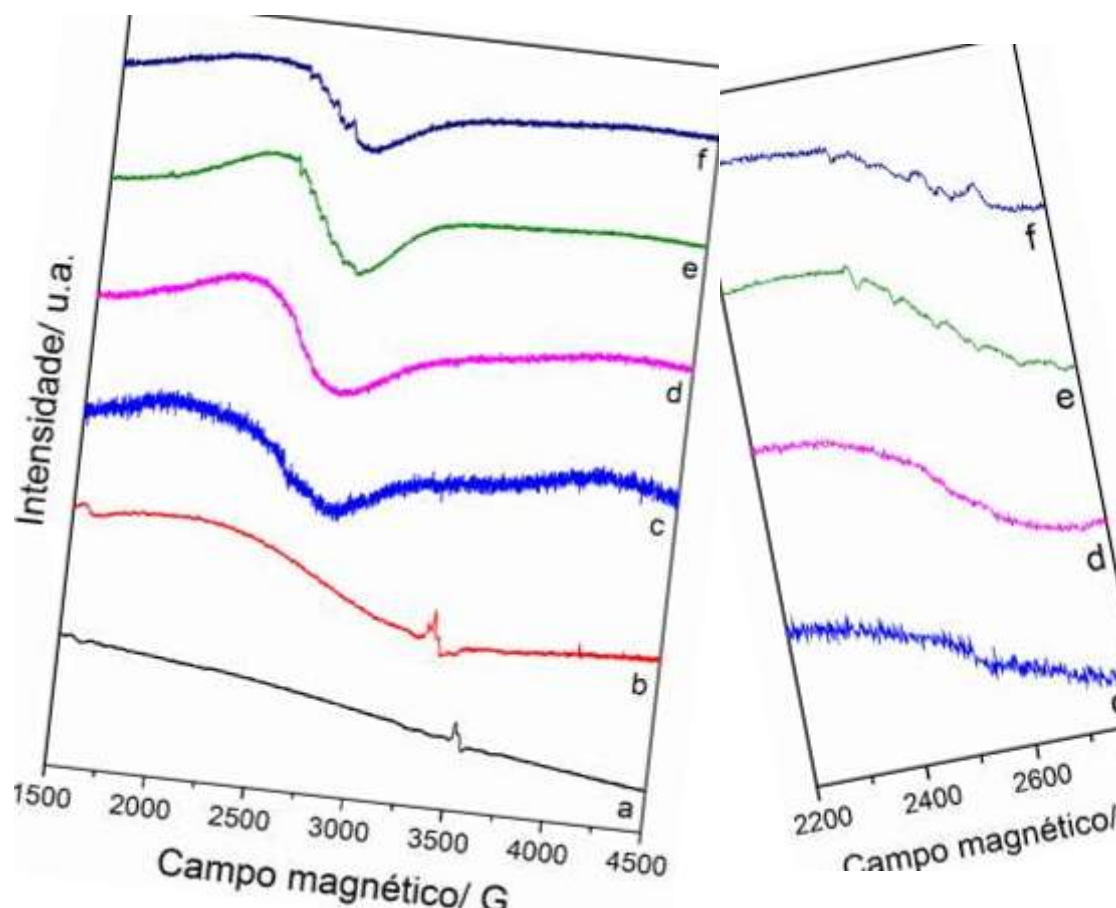


Figura 47. Espectros de ressonância paramagnética eletrônica, obtidos a 25 °C, dos sólidos: (a) H_2WO_4 , (b) WO_3 , (c) $\text{S}/\text{WO}_3/\text{HNZ}$, (d) $\text{SBA}/\text{WO}_3/\text{HNZ}$, (e) $\text{S}/\text{WO}_3/\text{HDL}$, (f) $\text{SBA}/\text{WO}_3/\text{HDL}$; e ampliação da região dos espectros dos sólidos (c) $\text{S}/\text{WO}_3/\text{HNZ}$, (d) $\text{SBA}/\text{WO}_3/\text{HNZ}$, (e) $\text{S}/\text{WO}_3/\text{HDL}$, (f) $\text{SBA}/\text{WO}_3/\text{HDL}$ na faixa de campo magnético de 2200 a 2800 G.

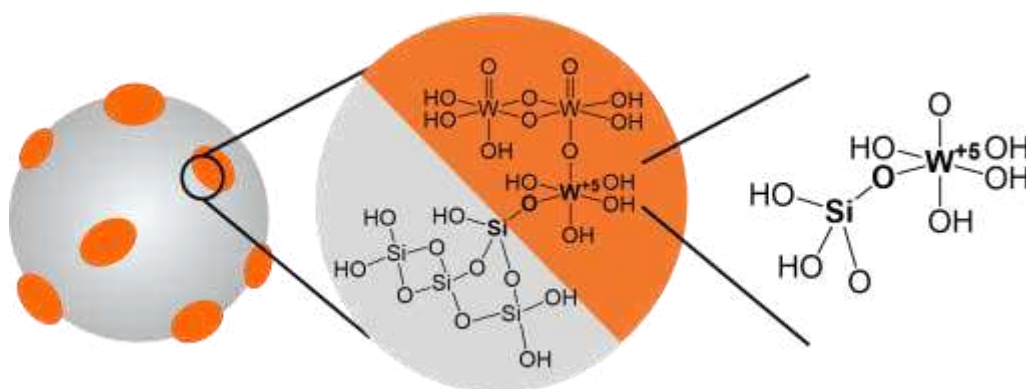


Figura 48. Representação esquemática da possível interface dos sólidos sílica/ WO_3 evidenciando a possibilidade da formação das ligações Si-O-W e da espécie paramagnética W^{5+} .

Os sólidos suportes preparados foram caracterizados por análise textural de adsorção e desorção de nitrogênio pelo método BET visando a determinação de suas áreas superficiais e a classificação de suas porosidades. A partir de análise textural de adsorção e desorção de nitrogênio pelo método BET podem ser obtidas isotermas de fisiossorção, sendo que as isotermas de fisiossorção são classificadas segundo a IUPAC em seis tipos (Tipos I, II, III, IV, V e VI) [93], além disso, tais isotermas podem apresentar curvas de histereses dos tipos H1, H2, H3 e H4 [93].

A **Figura 49** mostra os perfis de isotermas e as curvas de histereses que podem ser obtidas em uma análise textural BET.

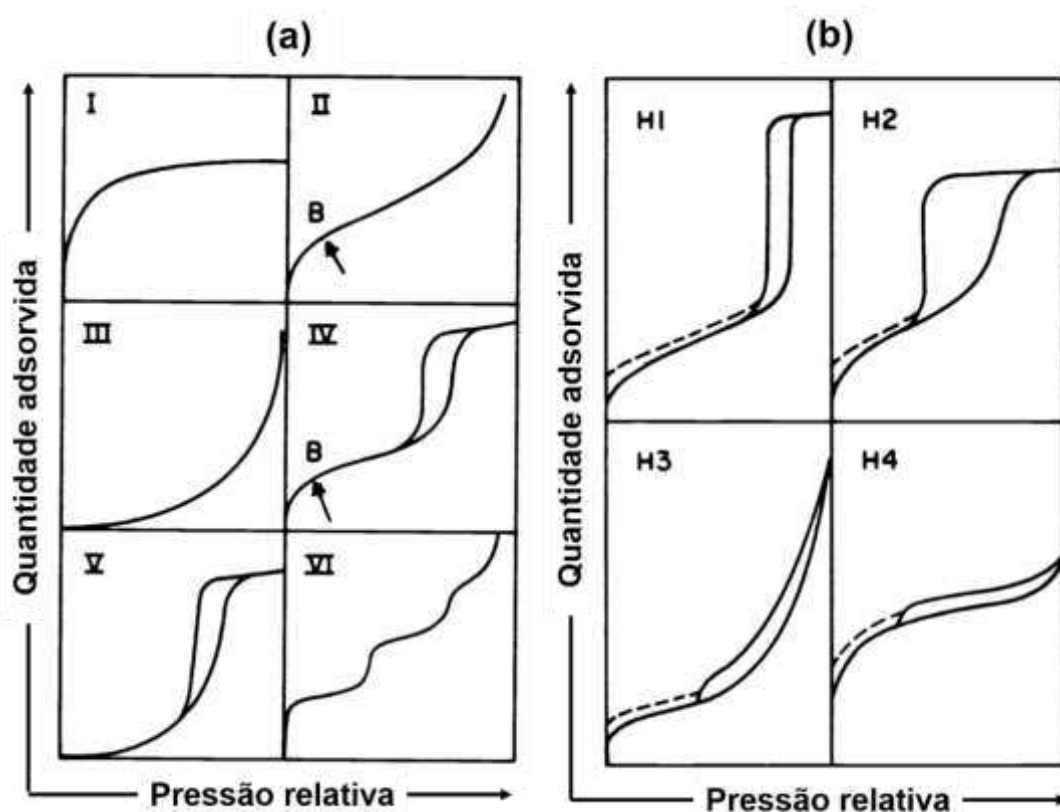


Figura 49. Classificação da IUPAC para os tipos de isotermas (a) e curvas histereses (b) [93].

Segundo a IUPAC [93], a isoterma do tipo I caracteriza sólidos microporosos que têm área superficial relativamente pequena (como o carvão ativado, as zeólitas e alguns óxidos), enquanto a isoterma do tipo II é obtida para sólidos não porosos ou macroporosos e a isoterma do tipo IV é típica de sólidos mesoporosos, por fim, a isoterma do tipo VI caracteriza a adsorção em multicamadas em um sólido não poroso e uniforme (como por exemplo, o grafite). Além disso, é importante citar que

as isotermas do tipo III e V são raramente obtidas e podem caracterizar a interação adsorvato-adsorvato na superfície de um filme ou polímero (como o polietileno).

As isotermas podem apresentar curvas histereses com várias formas, sendo que as curvas de histerese mais comuns estão apresentadas na **Figura 49b**.

As curvas de histerese fornecem informação sobre o tamanho e a morfologia dos poros das amostras sólidas analisadas, por exemplo, a curva de histerese do tipo H1 está comumente associada a materiais porosos que consistem em aglomerados compactos de esferas uniformes que apresentam poros de tamanhos uniformes [93].

A curva de histerese do tipo H2 é comum entre muitos sólidos inorgânicos como óxidos e vidros porosos que apresentam poros com distribuição, tamanho e formatos pouco definidos [93].

Outro exemplo de curva de histerese é a do tipo H3 que é associada a aglomerados de partículas em formato de placas dando origem a poros em formatos de fendas e, por fim, a curva de histerese H4 que tem referência a sólidos compactos com poros estreitos [93].

A **Figura 50** apresenta os tipos de isotermas de fisiossorção de gás nitrogênio que foram obtidos quando os suportes sólidos preparados nesse trabalho foram caracterizados por análise textural pelo método BET [93].

Os sólidos suportes S (sílica amorfa) e S/WO₃ apresentaram a isoterma da **Figura 50a**, uma isoterma do tipo III (sem histerese) que revela a formação de multicamadas do adsorvato sobre as superfícies dos sólidos, ou seja, o adsorvato pouco penetra em poros desses sólidos, o que indica que são sólidos pouco porosos. Essa conclusão condiz com a estrutura e morfologia da sílica amorfa esférica e do óxido de tungstênio.

Os sólidos suportes SBA-15 e SBA/WO₃ apresentaram uma isoterma do tipo IV (**Figura 50b**), típica de sólidos mesoporosos, com histerese do tipo H1 que sugere uma distribuição uniforme e ordenada dos poros. Além disso, os sólidos lamelares HNZ e HDL e os compósitos S/WO₃/HNZ e S/WO₃/HDL tiveram isoterma do tipo III (**Figura 50c**), o que indica que são sólidos pouco porosos, com histerese do tipo H3 que sugere a morfologia de placas com poros no formato de fendas, o que é muito condizente para essa classe de materiais que são lamelares.

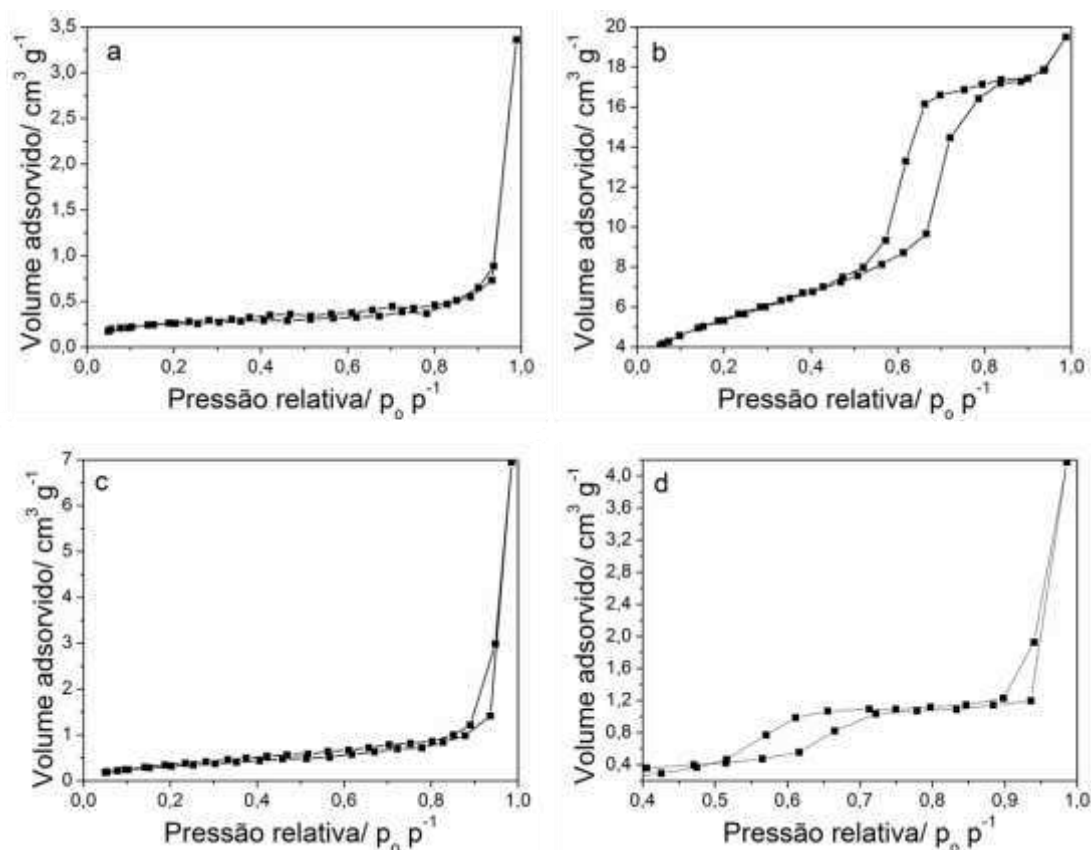


Figura 50. Os tipos de isotermas de adsorção e desorção de gás nitrogênio que foram obtidos pelo método BET dos sólidos: S e S/WO₃ (a); SBA-15 e SBA/WO₃ (b); HNZ, HDL, S/WO₃/HNZ e S/WO₃/HDL (c); SBA/WO₃/HNZ e SBA/WO₃/HDL (d);

Então, os sólidos SBA/WO₃/HNZ e SBA/WO₃/HDL apresentaram uma isoterma de perfil distinto daqueles perfis vistos anteriormente. Eles apresentaram a isoterma da **Figura 50d** que pode ser classificada como de tipo II, típica para materiais porosos com poros sem tamanho ou formatos definidos, com duas histereses de tipo H2 e H3, o que sugere que a sílica SBA-15 possivelmente tenha um bloqueio de seus poros causado por outros sólidos, seja HDL, HNZ ou WO₃ e por isso não apresenta uma curva de histerese mais típica do tipo H1.

A partir da análise textural pelo método BET, especificamente da isotermas de adsorção e desorção de nitrogênio, se pode obter a informação de área superficial dos sólidos. Na **Tabela 6** são apresentadas as áreas superficiais dos sólidos inorgânicos preparados nesse trabalho.

Tabela 6. Valores de áreas superficiais dos suportes sólidos preparados nesse trabalho.

Sólidos suporte	Área superficial/ $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
HNZ	2,81
HDL	38,26
S (sílica amorfa)	11,69
SBA-15 (sílica mesoporosa)	341,78
S/ WO_3	9,26
SBA/ WO_3	341,86
S/ WO_3 /HNZ	13,71
SBA/ WO_3 /HNZ	85,41
S/ WO_3 /HDL	40,94
SBA/ WO_3 /HDL	93,32

Os sólidos lamelares HNZ e HDL apresentaram áreas superficiais com valores entre 2 e $40 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ que são valores característicos para essa classe de compostos. O HDL apresentou maior área superficial que o HNZ, isso pode ser explicado pelo fato de o HDL ser mais fragmentados e deslaminado que o HNZ, como indicam as imagens de MEV e MET e os difratogramas desses sólidos.

Além disso, a sílica amorfa e sílica SBA-15 apresentaram áreas superficiais de 11,69 e $341,86 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$, respectivamente. Esse resultado pode ser compreendido analisando-se a porosidade de ambos os sólidos (sílica amorfa e sílica SBA-15), pois a sílica amorfa tem microporos randomicamente distribuídos em sua estrutura, enquanto a sílica SBA-15 tem mesoporos ordenados o que lhe confere área superficial maior que aquelas dos sólidos lamelares e da sílica amorfa.

Os sólidos S/ WO_3 e SBA/ WO_3 apresentaram valores de área superficial similares àquelas da sílica amorfa S e da sílica SBA-15, sugerindo que a inserção de WO_3 nos sólidos de sílica não causou mudanças drásticas na textura dos sólidos de sílica com relação as áreas superficiais. Então, isso indica que possivelmente o sólido de WO_3 preparado nas duas diferentes sílicas provavelmente se encontra distribuído na superfície dos sólidos e não bloqueia significativamente por exemplo os poros presentes na sílica mesoporosa SBA-15.

Todavia os sólidos de sílica/ WO_3 /(material lamelar) apresentaram valores de áreas superficiais inferiores àquelas dos sólidos de sílica/ WO_3 , o que sugere que os

materiais lamelares possivelmente, ao serem adicionados aos sólidos, podem estar causando algum tipo de bloqueio dos poros ou sendo inseridos nos poros e reentrâncias dos sólidos envolvidos de sílica/ WO_3 .

No trabalho de Ucoski *et al.* [23] a sílica SBA-15 apresentou a área superficial igual a $737 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e com a inserção de magnetita (mag) nessa sílica a área do compósito resultante (mag@SBA-15) foi igual a $394 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, sugerindo que a magnetita foi responsável por obstruir poros da SBA-15 tendo como efeito a queda do valor de área superficial dessa sílica no compósito.

Enquanto no trabalho de Peruzzolo *et al.* [58] a sílica mesoporosa comercial Cariacat Q15 apresentou a área superficial igual a $356,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e com a inserção de WO_3 nesse sólido a área do compósito resultante (Q15-W3) foi igual a $164 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, indicando que os sólidos WO_3 podem bloquear os poros e recobrir a superfície da sílica Q15 o que resulta na queda do valor de área superficial dessa sílica no compósito.

Assim, os resultados da literatura que foram citados acima [22, 57] corroboram os resultados desse trabalho, pois, a inserção de óxidos (como a magnetita e o WO_3) em sólidos de sílica tem como efeito geral a obstrução de poros, o que leva, consequentemente, a diminuição significativa da área superficial dos sólidos de sílica.

Os sólidos suportes preparados (sílica/ WO_3 /(material lamelar) foram também analisados por espectroscopia de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente, foram determinadas as concentrações em massa de tungstênio, zinco e manganês. Os resultados foram apresentados na **Tabela 7**.

Tabela 7. Porcentagem em massa de W, Zn e Mn nos sólidos suportes preparados nesse trabalho.

Sólidos suporte	W / %	Zn / %	Mn / %
S/ WO_3 /HNZ	9,27	17,37	0,006
SBA/ WO_3 /HNZ	9,15	14,91	0,008
S/ WO_3 /HDL	8,91	15,16	0,001
SBA/ WO_3 /HDL	10,56	16,81	0,003

Os sólidos de sílica/ WO_3 /(material lamelar) apresentaram concentrações de aproximadamente, em média 9% em massa de tungstênio, sendo que esse metal

está presente na composição do WO_3 , esse resultado indica que cada 100,00 mg do sólido suporte de sílica/ WO_3 apresenta aproximadamente 9,00 mg de tungstênio, ou seja, 11,35 mg de WO_3 . por 100 mg dos sólidos (ou seja, *loading* de 0,49 mmol de WO_3 / g de sílica/ WO_3). Esse resultado sugere que a maior parte do sólido suporte é composto de SiO_2 ou composto lamelar.

Além disso, os resultados apresentados na **Tabela 7** também mostram que tais sólidos suportes apresentaram aproximadamente em média 15% de Zn, sendo que esse metal está presente na composição dos materiais lamelares (HNZ e HDL), ou seja, em 100,00 mg dos sólidos suportes sílica/ WO_3 /(material lamelar) tem 15,00 mg de Zn. Curiosamente, nos sólidos preparados também foi observado uma pequena contaminação de Mn, menos do que 0,01%.

A contaminação dos sólidos por Mn possivelmente provém de impurezas dos sais de Zn e Al que foram utilizados para as sínteses dos materiais lamelares (HDL e HSL). Os maiores valores de contaminação por Mn foram observados para os sólidos sílica/ WO_3 /HNZ, o que sugere que o nitrato de zinco hexaidratado usado na síntese do HNZ possa ser a maior fonte de contaminação de Mn.

4.3. PREPARAÇÃO DOS SÓLIDOS SÍLICA/ WO_3 /(MATERIAL LAMELAR)/MnP

A interação da $\text{Na}_4[\text{Mn}(\text{TDFSPP})(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_3)]$ com os sólidos suportes sílica/ WO_3 /(material lamelar) deve ocorrer preferencialmente via interação eletrostática, visto que a MnP apresenta quatro cargas negativas em grupos sulfonatos e os sólidos suportes sílica/ WO_3 /(material lamelar) apresentam em sua composição sólidos de estrutura lamelar (HDL e HNZ) que têm carga residual positiva [20-30].

Na **Tabela 8** são apresentados os valores de *loading* (quantidade de matéria de MnP/massa em gramas de sólido suporte) e valores de percentagem de imobilização da MnP nos sólidos suporte preparados.

Tabela 8. Os valores de *loading* e porcentagem de imobilização da MnP nos sólidos suportes.

Suporte	% imobilização ¹	Valor de <i>loading</i> ² (mol g ⁻¹)
S/WO ₃	0,00	0,00
SBA/WO ₃	0,00	0,00
S/WO ₃ /HNZ	28,12	$2,19 \cdot 10^{-6}$
SBA/WO ₃ /HNZ	45,19	$3,47 \cdot 10^{-6}$
S/WO ₃ /HDL	67,87	$5,30 \cdot 10^{-6}$
SBA/WO ₃ /HDL	82,07	$6,41 \cdot 10^{-6}$

¹Porcentagem de imobilização = (quantidade de matéria de MnP retida no sólido/quantidade de matéria de MnP adicionada)x100. ²Valor de *loading*: medida da quantidade de matéria da MnP por unidade de massa do suporte.

A porcentagem de imobilização e valores de *loading* foram calculados a partir dos valores de quantidade de matéria de MnP imobilizada por unidade de massa de suporte. A quantidade de MnP imobilizada foi determinada pela diferença entre a quantidade de matéria inicial de MnP na reação de imobilização e quantidade de matéria de MnP que não foi imobilizada determinada pela análise quantitativa das soluções resultantes do processo de imobilização empregando a espectroscopia eletrônica na região do UVVIS [20–23].

Na **Tabela 8** é possível observar que a porcentagem de imobilização da MnP nos diferentes sólidos suporte variou significativamente com relação a composição. Nos suportes sílica/WO₃ não ocorreu a imobilização de MnP, pois, nesses sólidos não existem superfícies com carga residual positiva para interagir com as MnP tetra-aniônica via interações eletrostáticas. Todavia, nos suportes de sílica/WO₃/(material lamelar) ocorreu a imobilização das MnP, visto que nesses sólido tem os HDL e HSL que podem interagir com as MnP por interações eletrostáticas. Esse resultado sugere a importância dos sólidos lamelares nos sólidos suporte para propiciar a imobilização da MnP e consequentemente construção do catalisador multifuncional requerido.

Dentre os suportes de sílica/WO₃/(material lamelar), aqueles contendo HDL apresentaram maior porcentagem de imobilização de MnP se comparado àqueles contendo HNZ. Esse resultado sugere que o HDL apresenta maior densidade de cargas positivas em suas estruturas lamelares se comparado ao HNZ, o que é esperado para essa classe de sólidos. Além disso, é possível considerar que o HDL se encontra mais esfoliado que o HNZ, apresentando assim maior área superficial

para a interação eletrostática com a MnP, o que corrobora as imagens de microscopias que apresentam o HDL bastante deslaminado (**Figura 45g e 45h**).

Outros trabalhos reportados na literatura [19,79] com essa mesma Mn(III)porfirina imobilizada em HNZ [79] e HDL [19] mostram também que se observa maior porcentagem de imobilização da MnP em HDL do que em HNZ, o que também corrobora os dados obtidos nesse trabalho.

Além disso, os suportes contendo a sílica amorfa de morfologia esférica (S) apresentam menor porcentagem de imobilização do que aqueles contendo a sílica mesoporosa (SBA-15). Esse resultado sugere que, possivelmente, o HNZ e o HDL, são as plataformas para imobilização da MnP e se encontram menos deslaminados na superfície da sílica amorfa de morfologia esférica (S) do que na superfície da sílica mesoporosa (SBA-15), pois, a deslaminação desses sólidos é muito importante para aumentar a área do material lamelar resultando em uma maior exposição desses sólidos a interação e consequentemente imobilização da MnP. Outra possibilidade a ser considerada para explicar os resultados é que as MnP podem entrar nos poros da sílica mesoporosa (SBA-15) mantendo-se em um aprisionamento físico, visto que o mesoporo da SBA-15 tem diâmetro de 8,15 nm e as MnP tem diâmetro menor que 2 nm. Essa possibilidade já foi descrita na literatura [23].

Todavia, apesar das variações na porcentagem de imobilização, o valor de *loading* dos sólidos contendo HDL ou HNZ não apresentaram variações drásticas mantendo-se semelhantes em valores com grandeza de $10^{-6} \text{ mol g}^{-1}$ no entanto com uma leve predominância dos sólidos contendo HDL em comparação aos sólidos contendo HNZ como interface carregada positivamente a interagir com a MnP aniônica. Os valores de *loading* aqui apresentados foram típicos para exemplos de imobilização de MnP em suportes via interações eletrostáticas [15,18,19,30,31,33].

Após a imobilização da MnP nos sólidos suportes, os sólidos resultantes foram caracterizados por espectroscopia vibracional FTIR, DRX e espectroscopia eletrônica no UVVIS.

Os espectros vibracionais dos sólidos preparados (**Figura 51**) mostram as características já relatadas para os suportes, pois apresentam bandas na região de $3100\text{-}3600 \text{ cm}^{-1}$ e 1600 cm^{-1} referentes à água adsorvida pelo sólido suporte, banda alargada na região de $900\text{-}1200 \text{ cm}^{-1}$ atribuída a deformação axial da ligação Si-OH dos grupamentos silanóis da sílica [20–23], além de bandas menos intensas na região de $600\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$ atribuídas a vibração de ligações W=O e W-O no WO_3 [76] e banda em 1385 cm^{-1} para os sólidos com HNZ referente a deformação axial de ligações dos íons nitratos [15,43,79]. Tais características espectrais sugerem que as quantidades de MnP imobilizadas nos suportes não permitem a sua caracterização

por esta técnica de maneira conclusiva visto serem muito pequenas para que sejam detectadas bandas referentes a esse composto [27,28,30,31,74,78].

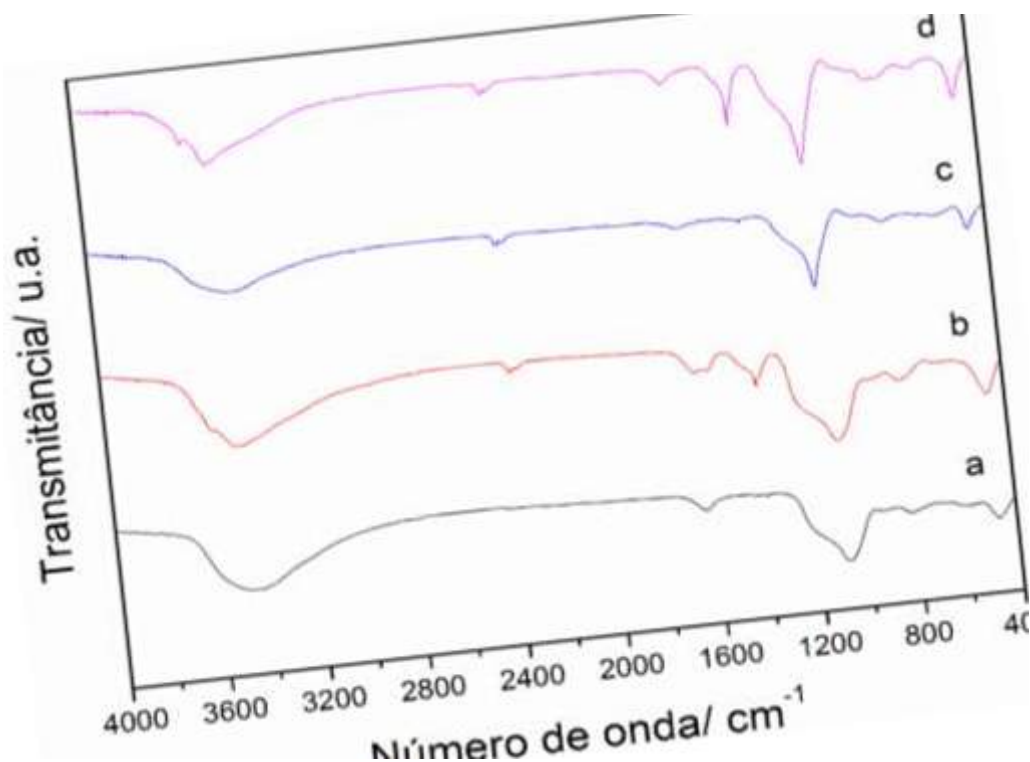


Figura 51. Espectros vibracionais FTIR dos sólidos: (a) S/WO₃/HDL/MnP, (b) S/WO₃/HNZ/MnP, (c) SBA/WO₃/HDL/MnP e (d) SBA/WO₃/HNZ/MnP.

Os difratogramas dos sólidos resultantes dos processos de imobilização da MnP (**Figura 52**) são típicos dos suportes, apresentando os mesmos conjuntos de picos já discutidos referentes ao WO₃ [58] e composto lamelar (HDL ou HNZ) [15,43,79], assim como um halo em ângulos 2 θ de 15-30° devido a sílica [20–23]. Esses resultados indicam que a estrutura dos sólidos suportes se mantém estáveis e inalteradas após a imobilização da MnP. Além disso, os picos basais dos compostos lamelares não sofrem deslocamentos após a imobilização da MnP o que também sugere que não ocorreu a intercalação das espécies porfirínicas entre as lamelas, mas apenas interação nas superfícies de placas deslaminadas [27,28,30,31,74,78].

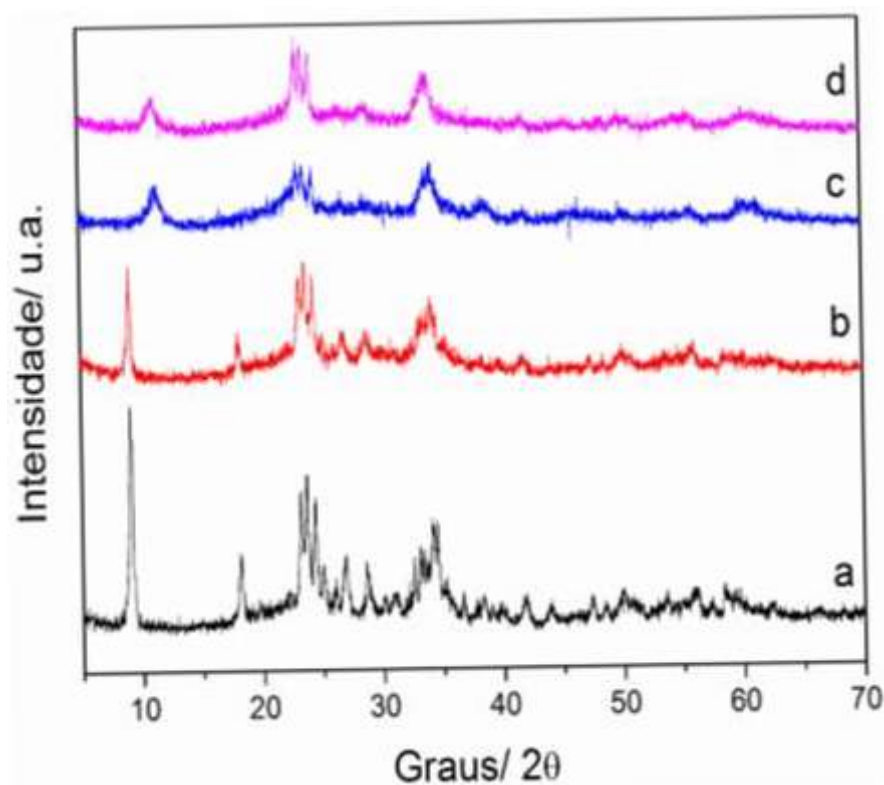


Figura 52. Difratogramas dos sólidos: (a) S/WO₃/HNZ/MnP, (b) SBA/WO₃/HNZ/MnP, (c) S/WO₃/HDL/MnP e (d) SBA/WO₃/HDL/MnP.

Por fim, os sólidos também foram analisados pela espectroscopia eletrônica na região do UVVIS. Os espectros dos sólidos sílica/WO₃/(material lamelar)/MnP (**Figura 53**) apresentam a banda Soret intensa em 464 nm e uma banda Q em 560 nm atribuídas a conjugação eletrônica na MnP. Desta forma, tais bandas indicam qualitativamente a presença de MnP nos suportes após o processo de imobilização [23,79]. Enquanto isso, os sólidos sílica/WO₃ não apresentaram bandas no espectro, indicando a ausência de MnP nesses suportes.

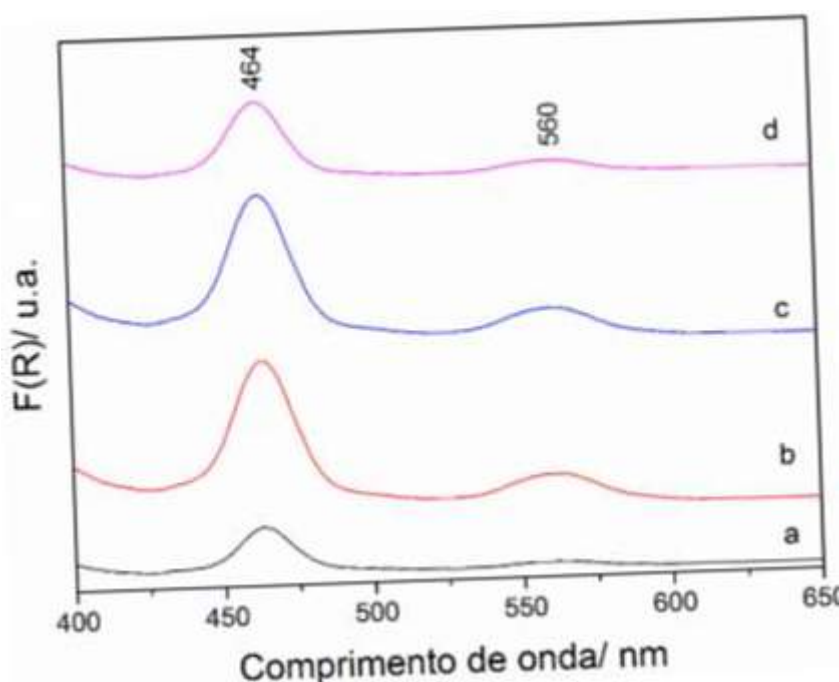


Figura 53. Espectros eletrônicos na região do UVVIS dos sólidos: (a) S/WO₃/HNZ/MnP, (b) SBA/WO₃/HNZ/MnP, (c) S/WO₃/HDL/MnP e (d) SBA/WO₃/HDL/MnP.

Os sólidos baseados em sílica/WO₃/(material lamelar)/MnP foram caracterizados também por análise textural aplicando o método BET. As isotermas de adsorção e desorção de N₂ estão apresentadas na **Figura 54**. Enquanto na as áreas superficiais resultantes dessa análise dos sólidos estão apresentadas **Tabela 9**.

Os sólidos baseados em **S/WO₃/(material lamelar)/MnP** apresentaram isoterma do tipo III (**Figura 54 a**), o que indica que são sólidos pouco porosos, com histerese do tipo H3 que sugere a morfologia de placas com poros no formato de fendas. Entretanto, os sólidos baseados em **SBA/WO₃/(material lamelar)/MnP** apresentaram isoterma do tipo II (**Figura 54 b**), o que indica que são sólidos porosos com poros com tamanho e volume pouco definidos, com duas histereses do tipo H2 e H3 o que sugere que os mesoporos da SBA-15 se encontram parcialmente obstruídos por WO₃, material lamelar e MnP.

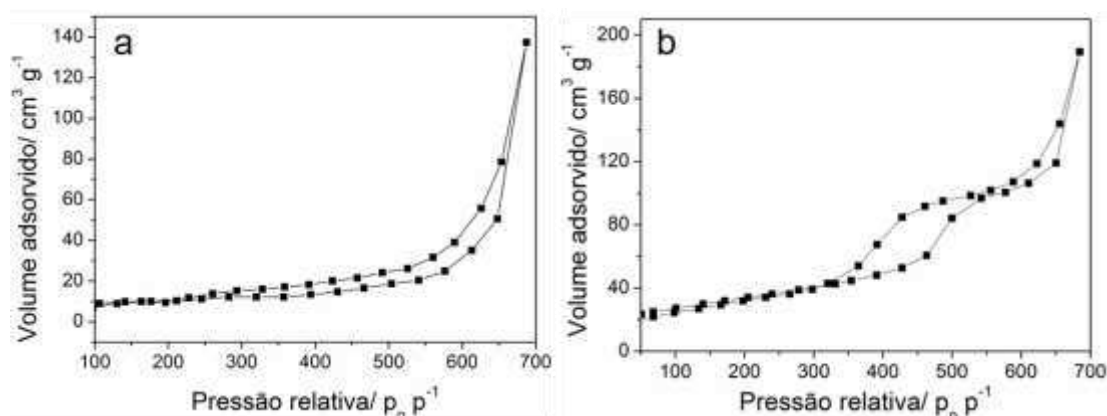


Figura 54. Isotermas de adsorção e desorção de gás nitrogênio que foram obtidos pelo método BET dos sólidos: S/WO₃/HNZ/MnP e S/WO₃/HDL/MnP (a); SBA/WO₃/HNZ/MnP e SBA/WO₃/HDL/MnP (b).

Tabela 9. Áreas superficiais dos catalisadores sólidos preparados nesse trabalho sílica/WO₃/(material lamelar)/MnP.

Sólidos suporte	Área superficial/ m ² g ⁻¹
S/WO ₃ /HNZ/MnP	18,29
SBA/WO ₃ /HNZ/MnP	142,44
S/WO ₃ /HDL/MnP	32,55
SBA/WO ₃ /HDL/MnP	107,74

Os sólidos de sílica/WO₃/(material lamelar)/MnP apresentaram áreas superficiais maiores que àquelas apresentadas para os sólidos suportes sílica/WO₃/(material lamelar) (**Tabela 6**) sugerindo que no processo de imobilização da MnP nos suportes pode ter ocorrido o desimpedimento (possível bloqueio) dos poros dos sólidos de sílica que poderiam estar preenchidos por solvente e sólidos lamelares (HDL ou HNZ) [23]. Além disso, pode ter havido a fragmentação e deslaminagem dos sólidos lamelares durante o processo de imobilização da MnP resultando em um aumento das áreas superficiais dos sólidos de sílica/WO₃/(material lamelar)/MnP [19].

4.4. REAÇÕES CATALÍTICAS DE OXIDAÇÃO DO CICLOOCTENO

O cicloocteno é um substrato modelo para o diagnóstico da atividade catalítica de MP, pois é um composto facilmente oxidado por iodosilbenzeno e outros oxidantes mediante reação estequiométrica ou catalítica utilizando, por exemplo, um catalisador metálico (como, por exemplo, compostos de coordenação) [20,22,23,75].

Os sólidos catalíticos, preparados nesse trabalho de forma inédita, baseados em uma MnP suportada em diferentes suportes contendo sílica/ WO_3 /(material lamelar), foram investigados inicialmente como catalisadores empregando esse substrato diagnóstico a fim de avaliar suas atividades catalíticas (**Figura 55**).

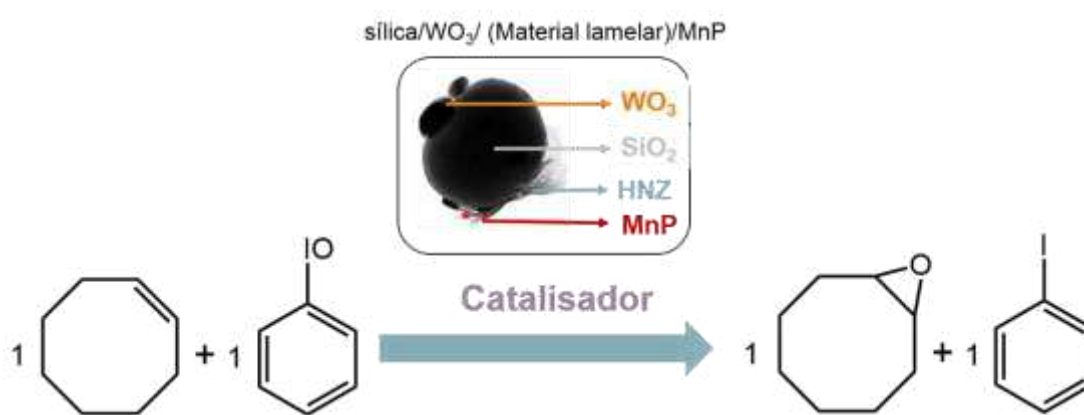


Figura 55. Esquema representativo da reação de oxidação do cicloocteno ao ciclooctenóxido por PhIO catalisada por sólidos catalíticos preparados nesse trabalho baseado em sílica/ WO_3 /(material lamelar)/MnP.

Os produtos e subprodutos obtidos na reação de oxidação do cicloocteno foram quantificados por cromatografia a gás utilizando o método de padronização interna.

Os cromatogramas obtidos pela análise de alíquotas do sobrenadante das reações realizadas apresentou em geral, como exemplificado na **Figura 56**, picos em intensidade considerável em 1,651, 3,212, 4,418 e 4,818 minutos indexados ao solvente acetonitrila e substrato cicloocteno, padrão bromobenzeno, ciclooctenóxido e iodobenzeno, respectivamente.

Em trabalhos anteriores desenvolvidos em nosso grupo de pesquisa, quando foram preparados catalisadores baseados em MnP imobilizada em sílica (esférica ou mesoporosa) ou MnP imobilizada em sólidos lamelares (como hidroxissais lamelares e hidróxidos duplos lamelares), esses catalisadores foram avaliados mediante a oxidação do cicloocteno apresentando em geral altos rendimentos de ciclooctenóxido

[20,22,23,75]. Desta forma, esperava-se resultados similares ao se avaliar os sólidos preparados baseados em sílica/ WO_3 /(HDL ou HSL)/MnP.

As **Tabelas 10 e 11** apresentam os resultados catalíticos obtidos nesse estudo sendo que na **Tabela 10** foi utilizada a proporção de reagentes em quantidade de matéria de catalisador/oxidante/substrato (**1:20:2000**) e na **Tabela 11** catalisador/oxidante/substrato (**1:200:2000**). As demais condições experimentais foram mantidas constante. Essas duas diferentes condições de quantidade de reagentes foram adotadas visando investigar se o resultado da reação catalítica pode ser afetado pela maior ou menor quantidade de oxidante no meio visto que, sendo os valores de loading de MnP por massa de sólido muito pequenos, uma maior quantidade de iodosilbenzeno poderia facilitar o acesso desse reagentes aos sítios de MnP dispersos pelo suporte.

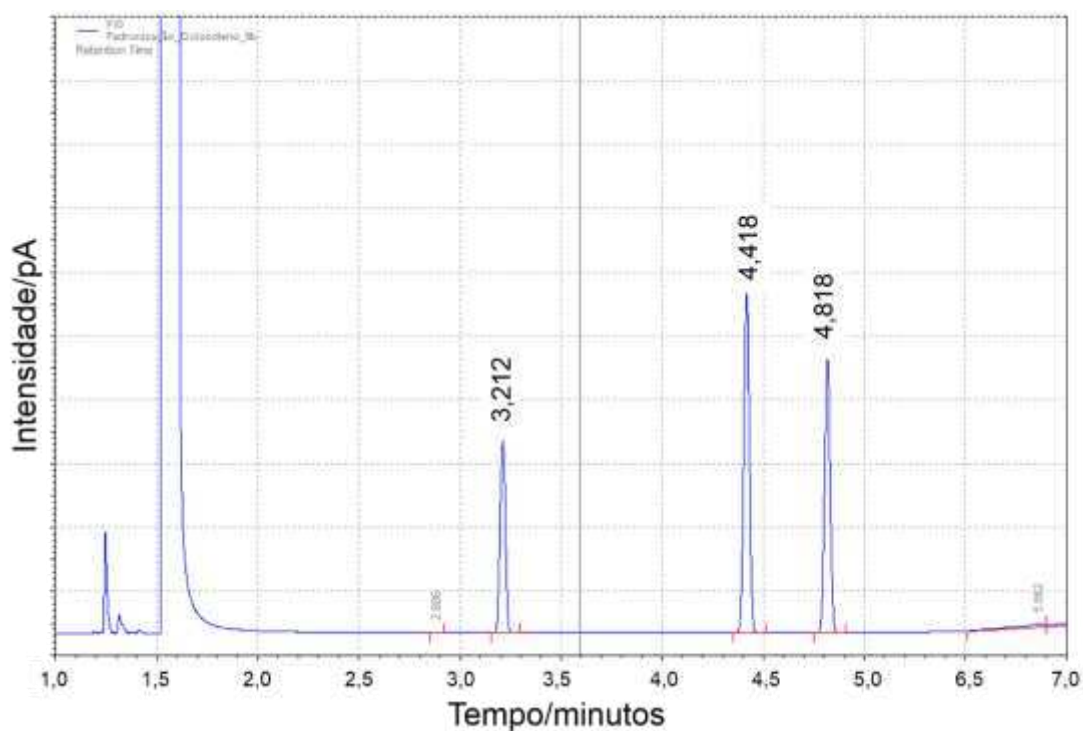


Figura 56. Cromatograma da alíquota sobrenadante da reação de oxidação do cicloocteno e padrão bromobenzeno, no qual se encontram os picos: 3,212 minutos (bromobenzeno), 4,418 minutos (ciclooctenóxido) e 4,818 minutos (iodobenzeno).

Tabela 10. Catálise da oxidação do cicloocteno ao ciclooctenóxido com oxidante iodosilbenzeno¹ catalisada pelos sólidos preparados assim como reações controle.

Reação	Catalisador	Ciclooctenóxido/ rendimento (%) ²
1	Sem catalisador	2,15 ± 0,58
2	S/WO ₃ /HDL	4,81 ± 0,43
3	S/WO ₃ /HNZ	4,20 ± 2,59
4	SBA/WO ₃ /HDL	4,31 ± 0,30
5	SBA/WO ₃ /HNZ	4,41 ± 1,59
6	MnP ³	15,77 ± 3,35
7	S/WO ₃ /HDL/MnP	83,42 ± 0,11
8	1º reúso	76,06 ± 0,33
9	2º reúso	61,07 ± 2,61
10	3º reúso	63,62 ± 0,39
11	4º reúso	61,42 ± 0,03
12	5º reúso	54,72 ± 3,21
13	SBA/WO ₃ /HDL/MnP	75,47 ± 2,65
14	1º reúso	72,55 ± 3,32
15	2º reúso	60,65 ± 0,07
16	3º reúso	59,92 ± 0,67
17	4º reúso	59,75 ± 2,47
18	5º reúso	63,05 ± 2,47
19	S/WO ₃ /HNZ/MnP	40,45 ± 0,38
20	1º reúso	41,20 ± 0,07
21	2º reúso	41,65 ± 1,06
22	3º reúso	46,57 ± 0,11
23	4º reúso	48,07 ± 2,93
24	5º reúso	51,82 ± 2,79
25	SBA/WO ₃ /HNZ/MnP	59,00 ± 2,82
26	1º reúso	54,32 ± 4,20
27	2º reúso	47,70 ± 3,88
28	3º reúso	48,97 ± 0,53
29	4º reúso	38,45 ± 0,31
30	5º reúso	34,63 ± 1,30

¹Condições da reação: catalisador/oxidante/substrato (1:20:2000), sob argônio e agitação magnética, ausência de luz, por 1h. ²Rendimento baseado na quantidade de iodosilbenzeno utilizada. ³Catálise sistema homogêneo.

Tabela 11. Catálise da oxidação do cicloocteno ao ciclooctenóxido com oxidante iodosilbenzeno¹ catalisada pelos sólidos preparados assim como reações controle.

Reação	Catalisador	Ciclooctenóxido / rendimento (%) ²
1	Sem catalisador	1,99 ± 1,38
2	S/WO ₃ /HDL	1,99 ± 0,60
3	S/WO ₃ /HNZ	0,81 ± 0,10
4	SBA/WO ₃ /HDL	2,45 ± 0,29
5	SBA/WO ₃ /HNZ	6,96 ± 1,36
6	MnP	19,26 ± 4,72
7	S/WO ₃ /HDL/MnP	88,35 ± 6,43
8	SBA/WO ₃ /HDL/MnP	84,30 ± 6,78
9	S/WO ₃ /HNZ/MnP	75,85 ± 3,25
10	SBA/WO ₃ /HNZ/MnP	42,10 ± 6,64

¹Condições da reação: catalisador/oxidante/substrato (1:200:2000), sob argônio e agitação magnética, ausência de luz, por 1h. ²Rendimento baseado na quantidade de iodosilbenzeno utilizada. ³Catálise sistema homogêneo.

No mecanismo de reação proposto para a catálise de oxidação do cicloocteno utilizando uma manganês porfirina (MnP) suportada como catalisador (**Figura 57**)[11,14,72], espera-se inicialmente a ativação da MnP com o oxidante PhIO (1); essa ativação consiste na transferência do oxigênio do PhIO para a MnP gerando-se assim a espécie oxomanganes(V)porfirina de alta valência (Mn(V)=O) muitas vezes denominada manganil porfirina [11,14,72]. Em seguida, se espera a interação da espécie oxomanganes(V)porfirina com o substrato cicloocteno (2) e a oxidação do substrato via mecanismo radicalar. Por fim, com a transferência do oxigênio da espécie catalítica ativa para o substrato, resulta na formação do produto ciclooctenóxido (3) e ocorre a reconstituição do catalisador que pode reiniciar um novo ciclo catalítico [13,14,20,22,23,72,75].

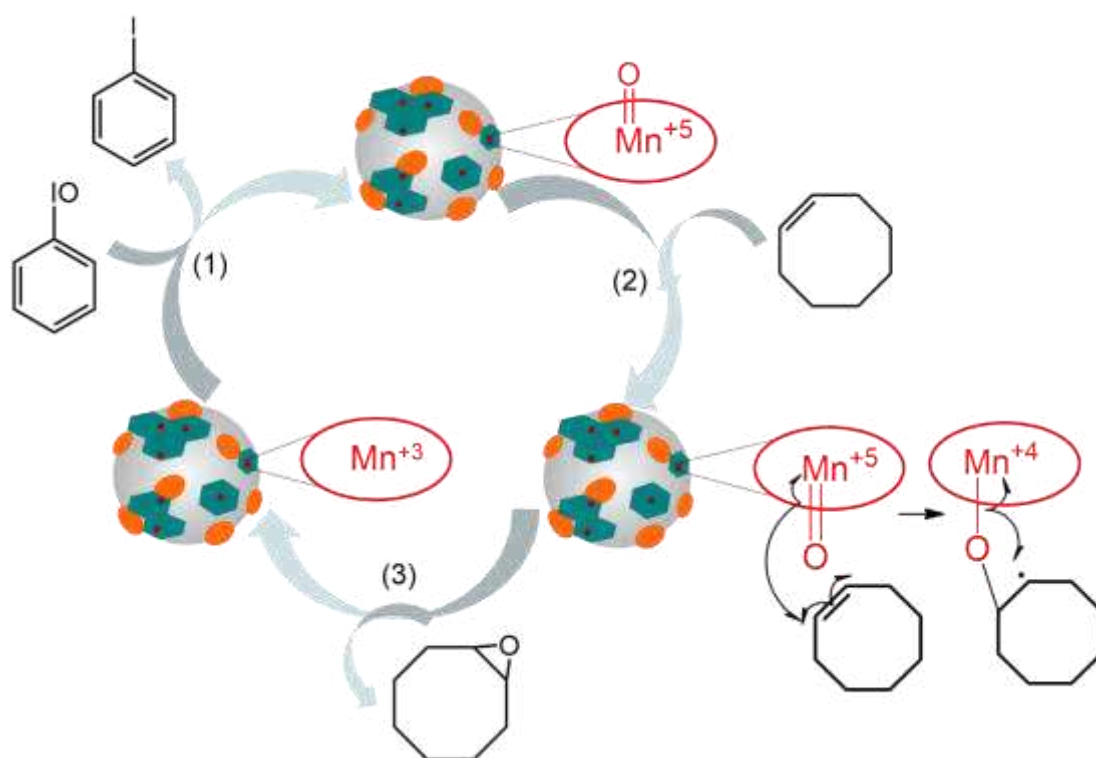


Figura 57. Representação esquemática do mecanismo da reação de oxidação do cicloocteno por iodosilbenzeno catalisada por um sólido catalítico contendo MnP como espécie catalítica [11,14,72].

Os resultados apresentados nas **Tabela 10 e 11** mostram que as reações realizadas na presença de sólidos suportes que não contêm a MnP apresentam resultados de epoxidação do cicloocteno inferior a 10% na menor proporção de reagentes (1/20/2000) (Tabela 10, reações 2 a 5) ou na maior proporção de reagente (1/200/2000) (Tabela 11, reações 2 a 5). Além disso, resultado semelhante foi observado na reação do iodosilbenzeno e do substrato na ausência de qualquer sólido, sendo observado rendimento de ciclooctenóxido de cerca de 2% nas duas condições investigadas (Tabela 10 e 11, reação 1).

Por outro lado, todos os sólidos contendo MnP apresentaram os melhores resultados catalíticos com rendimentos de ciclooctenóxido superiores a 40%, mas dependendo do catalisador e da condição de reação, foram observados também rendimentos próximos a 90%. O conjunto desses resultados indica que a epoxidação do cicloocteno por PhIO foi mediada pela ação catalítica da MnP (Tabela 10, reações 7, 13, 19, 25 e Tabela 11, reações 7 a 10).

Trabalhos reportados na literatura de sistemas envolvendo MnP suportadas em sólidos similares [20,22,23,75] também mostram o protagonismo catalítico da MnP e outras similares.

Esses resultados também sugerem que nessa reação específica (oxidação do cicloocteno) nos sólidos estudados os diferentes sólidos empregados devem apenas atuar como sólido suporte para a imobilização da MnP e não de forma consideravelmente catalítica. Eles atuam evitando interações bimoleculares que possam levar a desativação do catalisador, além de evitar qualquer problema de insolubilidade da espécie catalítica em solução. Essa atuação do suporte fica evidente quando se compara os resultados catalíticos dos sólidos contendo a MnP e os resultados das reações controle, que, com já mostrado, não apresentaram nenhuma atividade catalítica significativa, sugerindo que os suportes se mostraram inertes ou pouco eficientes como catalisador.

A literatura mostra, em diversos exemplos [20,22,23,75], que sólidos como sílica, HDL, HSL e WO_3 não são eficientes catalisadores da reação de epoxidação do cicloocteno por PhIO.

Quando se compara os resultados catalíticos dos sólidos sílica/ WO_3 /(material lamelar)/MnP com os resultados das reações catalíticas em sistemas homogêneos, empregando a MnP como catalisador (**Tabelas 10 e 11**, reação 6) se destaca o baixo resultado na catálise homogênea se comparado a heterogênea que não é em geral o comportamento esperado para MP, principalmente para essa MnP, $\text{Na}_4[\text{Mn}(\text{TDFSP}) (\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_3)]$, onde se espera melhor desempenho catalítico [20–23] o que já foi observado anteriormente pelo nosso grupo de pesquisa [20–23]. Esse baixo resultado catalítico pode ser atribuído a baixa solubilidade do catalisador no solvente acetonitrila [30,38] dificultando a sua interação com os reagentes em solução, resultando no baixo rendimento de epóxido. Tal insolubilidade passa a ser insignificante quando essa MnP de segunda geração é imobilizada nos diferentes suportes e um melhor rendimento é observado [20,22,23,75].

Além disso, observa-se também nas **Tabelas 10 e 11** que os diferentes suportes da MnP parecem exercer efeitos diferenciados sobre o resultado catalítico.

Por exemplo, os sólidos sílica/ WO_3 /**HDL**/MnP (**Tabela 10, reações 7 e 13**) conduziram a rendimentos de ciclooctenóxido superiores aos sólidos sílica/ WO_3 /**HNZ**/MnP (Tabela 10, reações 19 e 25). Uma possível explicação para essa diferença de atividade catalítica mudando o composto lamelar do suporte, pode estar relacionado ao valor do *loading* de MnP maior para os sólidos sílica/ WO_3 /**HDL**/MnP do que para os sólidos sílica/ WO_3 /**HNZ**/MnP, isso resultou no uso de menor quantidade massa dos sólidos sílica/ WO_3 /**HDL**/MnP (≈ 4 mg) na

catálise do que para os sólidos sílica/WO₃/HZN/MnP (≈ 10 mg) e consequentemente os catalisadores sílica/WO₃/HDL/MnP mantiveram-se mais dispersos e com maior contato com o solvente, oxidante e substrato, possibilitando maior eficiência no ciclo catalítico da MnP.

Também pode ser observado o efeito do suporte nos resultados catalíticos (**Tabela 10, reações 7, 13, 19, 25**) dos sólidos catalisadores sílica/WO₃/(material lamelar)/MnP, uma vez que quando se compara os sólidos sílica/WO₃/HDL/MnP o melhor resultado é do sólido S/WO₃/HDL/MnP e quando se compara os sólidos sílica/WO₃/HZN/MnP o melhor resultado é do sólido SBA/WO₃/HZN/MnP, o que pode ser explicado analisando-se a morfologia desses suportes. O HDL se encontra mais deslaminado quando está em contato com o sólido S/WO₃ e a deslaminação do HDL é muito importante para o processo de imobilização e dispersão da MnP no sólido suporte. Nessa mesma linha de raciocínio, o HZN foi mais fragmentado quando em contato com o sólido SBA/WO₃ e isso favorece a imobilização e dispersão da MnP no sólido suporte e consequentemente evita a proximidade de unidades MnP no sólido e também interações bimoleculares, dimerização ou oclusão destas.

Como já dito, a reação de oxidação do cicloocteno foi realizada em duas condições distintas de proporções molares entre catalisador/oxidante/substrato, (1:20:2000) **Tabela 10** e (1:200:2000) **Tabela 11**, a fim de se compreender a influência da concentração de oxidante nessa reação.

Os resultados catalíticos (**Tabela 10 e 11**) mostram que o desempenho catalítico da MnP em sistema homogêneo e dos catalisadores sólidos baseados em sílica/WO₃/(material lamelar)/MnP não sofreram grande variação de rendimento de epóxido com a mudança da proporção entre catalisador/oxidante/substrato. Em virtude disso, a condição com menor quantidade de oxidante, catalisador/oxidante/substrato (1:20:2000) **Tabela 10**, foi adotada para a investigação da reciclagem e reúso dos catalisadores sólidos (**Tabela 10, reações 8 a 12, 14 a 18, 20 a 24 e 26 a 30**).

Então, os catalisadores sólidos baseados em sílica/WO₃/(material lamelar)/MnP foram reciclados e reutilizados em mais cinco reações catalíticas, os resultados apresentados na **Tabela 10** mostram que esse catalisadores são recicláveis e continuando desempenhando atividade catalítica mesmo após os reúsos.

Além disso, observou-se que, em geral, ocorreu uma diminuição discreta da atividade catalítica desses catalisadores após os reúsos, o que era esperado, visto que podem ocorrer processos de lixiviação dos sólidos (material lamelar)/MnP e das MnP do sólido catalisador o que implica na diminuição da quantidade de espécies catalíticas ativas e afeta diretamente os resultados catalíticos [79].

4.5. REAÇÕES CATALÍTICAS DE OXIDAÇÃO DO CICLOEXANO

O cicloexano é um substrato muito importante para a indústria química de produção de ácido adípico que é um precursor de polímeros baseados em poliamidas [3-5].

Na produção do ácido adípico se realiza a oxidação do cicloexano aos produtos cicloexanona e cicloexanol utilizando o oxigênio molecular como oxidante e o bis(acetato)cobalto(II) como catalisador em condições severas de temperatura e pressão, então, tais produtos da oxidação são submetidos a uma nova oxidação com ácido nítrico para a obtenção do ácido adípico [3-5] (**Figura 2**).

Visto a importância do ácido adípico como precursor da preparação de polímeros como as poliamidas, comercialmente denominados como Nylon, existe a demanda pelo desenvolvimento de processos químicos mais eficientes para promover a oxidação do substrato cicloexano [3-5]. Uma possibilidade ambientalmente amigável, prevenindo o uso de reações estequiométricas ou o uso de solventes tóxicos ou condições severas de temperatura e pressão, pode ser o desenvolvimento de catalisadores mais eficientes e seletivos como os catalisadores baseados em metaloporfirinas sintéticas suportadas em sólidos rígidos, termodinamicamente estáveis e inertes [34,35].



Figura 58. Esquema que representa a reação catalítica de oxidação do cicloexano a cicloexanona e cicloexanol por PhIO.

Nesse trabalho foram preparados de forma inédita catalisadores sólidos baseados em uma MnP suportada em diferentes suportes contendo sílica/ WO_3 /(material lamelar), então, esses catalisadores foram investigados na oxidação do substrato cicloexano (**Figura 58**).

Os produtos e subprodutos obtidos na reação de oxidação do cicloexano foram quantificados por cromatografia gasosa utilizando o método de padronização interna.

A **Figura 59** mostra um exemplo de um cromatograma típico obtido pela análise de alíquotas do sobrenadante dessa reação. Esse cromatograma apresenta picos em 1,705, 2,835, 3,532, 4,908 e 5,198 minutos indexados ao solvente acetonitrila, cicloexanona, cicloexanol, iodobenzeno e o padrão n-octanol respectivamente.

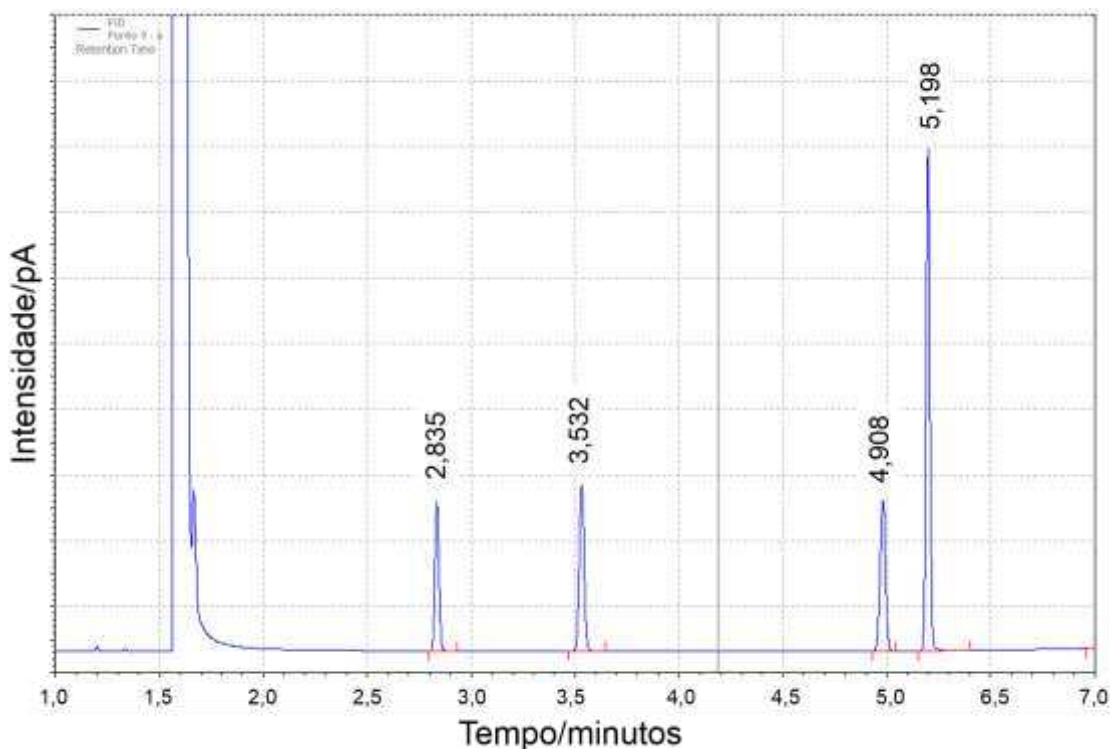


Figura 59. Exemplo de cromatograma da alíquota do sobrenadante da reação de oxidação do cicloexano acrescido do padrão interno n-octanol, no qual se encontram os picos: 2,835 minutos (cicloexanona), 3,532 minutos (cicloexanol), 4,908 minutos (iodobenzeno) e 5,198 minutos (n-octanol).

Em trabalhos anteriores do nosso grupo de pesquisa, quando foram preparados catalisadores baseados em MnP imobilizada em sílica (amorfa em morfologia esférica preparada pelo processo sol-gel ou mesoporosa) ou MnP imobilizada em sólidos lamelares (como hidroxissais lamelares e hidróxidos duplos lamelares), esses catalisadores foram avaliados na reação de oxidação do cicloexano.

No trabalho de Ucoski *et al.* [23] empregou-se um catalisador sólido baseado em uma MnP (similar a MnP utilizada nesse trabalho de mestrado) imobilizada em um compósito magnético composto de magnetita e sílica (magnetita@sílica) para a

catálise da reação de oxidação do cicloexano, apresentando rendimentos de até 30% de cicloexanol e menos de 1% de cicloexanona, ou seja, mostrou eficiência e grande seletividade ao álcool. Assim como, no trabalho de Mantovani *et al.* [19] foi utilizado um catalisador sólido baseado na mesma MnP empregada por nós ($\text{Na}_4[\text{Mn}(\text{TDFSP})(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_3)]$) imobilizada em um compósito de sílica amorfa e HDL (sílica@HDL) para a catálise da oxidação do cicloexano, na qual se obteve os rendimentos de 9% de cicloexanol e menos de 1% a cicloexanona, ou seja, como observado por Ucoski [22], seletividade ao álcool.

Em um outro trabalho, Westrup *et al.* [79] utilizaram um catalisador sólido baseado na MnP ($\text{Na}_4[\text{Mn}(\text{TPFSPP})(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_3)]$) imobilizada em HNZ para a catálise da reação de oxidação do cicloexano, apresentando os rendimentos de até 5% de cicloexanol e 26% de cicloexanona, ou seja, eficiência e seletividade à cetona em lugar de álcool, modulando as condições de reação e empregando também luz.

Tendo como referência os trabalhos do nosso grupo de pesquisa que foram citados acima, espera-se resultados similares ao se avaliar os catalisadores sólidos preparados que foram baseados em sílica/ WO_3 /(material lamelar)/MnP. As **Tabelas 12 e 13** apresentam os resultados catalíticos obtidos nesse estudo. Como já adotado nos estudos empregando o substrato cicloocteno, na **Tabela 12** foi utilizada a proporção de reagentes em quantidade de matéria de catalisador/oxidante/substrato (**1:20:2000**) e na **Tabela 13** catalisador/oxidante/substrato (**1:200:2000**). As demais condições experimentais foram mantidas constante.

No mecanismo proposto [15,79] para a catálise de oxidação do cicloexano por PhIO usando como catalisador MnP em solução ou suportadas (**Figura 60**), espera-se que inicialmente ocorra a ativação da MnP com o oxidante PhIO para se gerar a espécie catalítica ativa oxomanganes(V)porfirina, semelhantemente ao que ocorre nas reações de epoxidação (**Figura 57**). Então, na sequência, essa espécie catalítica ativa pode reagir com o substrato cicloexano via um mecanismo radicalar, no qual se realiza a abstração de um próton do cicloexano pela espécie ativa oxomanganês(V)porfirina gerando a espécie intermediária manganês(IV)porfirina e um radical cicloexila, que são mantidas em um mesmo ambiente químico denominado gaiola de solvente [15,79]. A partir disso, se ocorrer a reação entre a espécie intermediária ativa e o radical orgânico pode-se formar o produto cicloexanol, todavia, se o radical escapa da gaiola de solvente e reage com outra molécula de oxidante (seja PhIO ou O_2 presente no meio de reação) pode vir a formar o produto cicloexanona. Além disso, o próprio álcool formado pode ser reoxidado à cetona, caso esse produto, por alguma razão fique nas vizinhanças de espécies catalíticas ativas e entre em competição com o substrato cicloexano pelo sítio ativo de oxidação.

Por fim, com a transferência de oxigênio ao alceno, o catalisador é recomposto e pode iniciar um novo ciclo catalítico [13,14,72].

Tabela 12. Resultado das reações catalíticas de oxidação do cicloexano ao cicloexanol (c-ol) e a cicloexanona (c-ona) empregando o oxidante iodosilbenzeno¹ e os catalisadores preparados nesse trabalho.

Reação	Catalisador	Rendimento ²		Rendimento (c-ol + c-ona)/%	Razão c-ol/ c-ona
		c-ol/%	c-ona/%		
1	Sem catalisador	4,11 ± 1,55	3,43 ± 2,07	7,54	1,19
2	S	0,89 ± 0,20	2,47 ± 0,68	3,36	0,36
3	SBA-15	1,43 ± 0,16	3,56 ± 0,84	4,99	0,40
4	WO ₃	1,39 ± 0,42	2,98 ± 0,75	4,37	0,46
5	HDL	0,96 ± 0,46	2,04 ± 0,11	3,00	0,47
6	HNZ	0,98 ± 0,29	1,85 ± 0,19	2,83	0,52
7	S/WO ₃	5,14 ± 0,57	2,56 ± 0,65	7,70	2,01
8	S/WO ₃ /HDL	2,63 ± 0,42	1,27 ± 0,55	3,90	2,07
9	S/WO ₃ /HNZ	3,20 ± 0,51	1,26 ± 0,04	4,46	2,53
10	SBA/WO ₃	7,27 ± 1,41	7,40 ± 1,17	14,67	0,98
11	SBA/WO ₃ /HDL	2,74 ± 0,17	1,01 ± 0,18	3,75	2,71
12	SBA/WO ₃ /HNZ	2,84 ± 0,87	1,16 ± 0,20	4,00	2,44
13	MnP ³	14,56 ± 2,42	1,86 ± 0,33	16,42	7,82
14	S/WO ₃ /HDL/MnP	44,17 ± 0,32	9,60 ± 1,56	53,77	4,60
15	1º reúso	41,65 ± 2,75	9,05 ± 1,73	50,70	4,60
16	2º reúso	32,65 ± 2,33	7,71 ± 2,59	40,36	4,23
17	3º reúso	29,90 ± 3,37	12,39 ± 2,66	42,29	2,41
18	4º reúso	29,18 ± 0,58	12,15 ± 0,85	41,33	2,40
19	5º reúso	30,06 ± 5,69	12,07 ± 2,22	42,13	2,49
20	SBA/WO ₃ /HDL/MnP	32,62 ± 3,50	10,82 ± 4,19	43,44	3,01
21	1º reúso	25,60 ± 2,03	10,48 ± 3,98	36,08	2,44
22	2º reúso	24,53 ± 4,36	9,33 ± 1,70	33,86	2,62
23	3º reúso	26,58 ± 4,41	10,91 ± 0,82	37,49	2,43
24	4º reúso	22,50 ± 2,68	8,93 ± 0,53	31,43	2,51
25	5º reúso	24,02 ± 2,38	8,91 ± 0,64	32,93	2,69
26	S/WO ₃ /HNZ/MnP	33,36 ± 3,89	8,05 ± 3,74	41,41	4,14
27	1º reúso	27,35 ± 3,10	8,00 ± 3,58	35,35	3,41
28	2º reúso	20,42 ± 0,53	6,99 ± 1,10	27,41	2,92
29	3º reúso	18,43 ± 3,00	7,09 ± 1,77	25,52	2,60
30	4º reúso	17,05 ± 1,83	7,62 ± 0,61	24,67	2,24
31	5º reúso	14,48 ± 3,32	4,49 ± 1,24	18,97	3,22
32	SBA/WO ₃ /HNZ/MnP	38,33 ± 2,28	8,29 ± 1,17	46,62	4,62
33	1º reúso	33,76 ± 2,49	7,39 ± 0,87	41,15	4,56
34	2º reúso	35,83 ± 1,73	6,60 ± 1,95	42,43	5,42
35	3º reúso	35,68 ± 4,54	9,31 ± 1,04	44,99	3,83
36	4º reúso	32,62 ± 0,32	7,46 ± 0,11	40,08	4,37
37	5º reúso	26,41 ± 3,15	9,06 ± 1,12	35,47	2,91

¹Condições da reação: catalisador/oxidante/substrato (1:20:2000), sob argônio e agitação magnética, ausência de luz, por 1 h. ²Rendimento baseado na quantidade de iodosilbenzeno utilizada. ³Catálise sistema homogêneo.

Tabela 13. Resultado das reações catalíticas de oxidação do cicloexano ao cicloexanol (c-ol) e a cicloexanona (c-ona) empregando o oxidante iodosilbenzeno¹ e os catalisadores preparados nesse trabalho.

Reação	Catalisador	Rendimento ²		Rendimento (c-ol + c-ona)/%	Razão c-ol/c-ona
		c-ol/%	c-ona/%		
1	Sem catalisador	0,00 ± 0,00	0,31 ± 0,06	0,31	-
2	S/WO ₃ /HDL	0,52 ± 0,05	0,40 ± 0,05	0,92	1,30
3	S/WO ₃ /HNZ	0,61 ± 0,33	0,39 ± 0,10	1,30	1,56
4	SBA/WO ₃ /HDL	1,45 ± 0,33	1,33 ± 0,46	2,78	1,09
5	SBA/WO ₃ /HNZ	1,86 ± 0,19	1,69 ± 0,25	3,55	1,10
6	MnP ³	1,39 ± 0,31	0,51 ± 0,07	1,90	2,72
7	S/WO ₃ /HDL/MnP	3,94 ± 0,27	1,03 ± 0,18	4,97	3,82
8	SBA/WO ₃ /HDL/MnP	8,84 ± 0,48	1,78 ± 0,28	10,62	4,97
9	S/WO ₃ /HNZ/MnP	6,49 ± 0,70	1,50 ± 0,02	7,99	4,32
10	SBA/WO ₃ /HNZ/MnP	5,31 ± 0,16	1,47 ± 0,31	6,78	3,61

¹Condições da reação: catalisador/oxidante/substrato (1:200:2000), sob argônio e agitação magnética, ausência de luz, por 1h. ²Rendimento baseado na quantidade de iodosilbenzeno utilizada. ³Catálise sistema homogêneo.

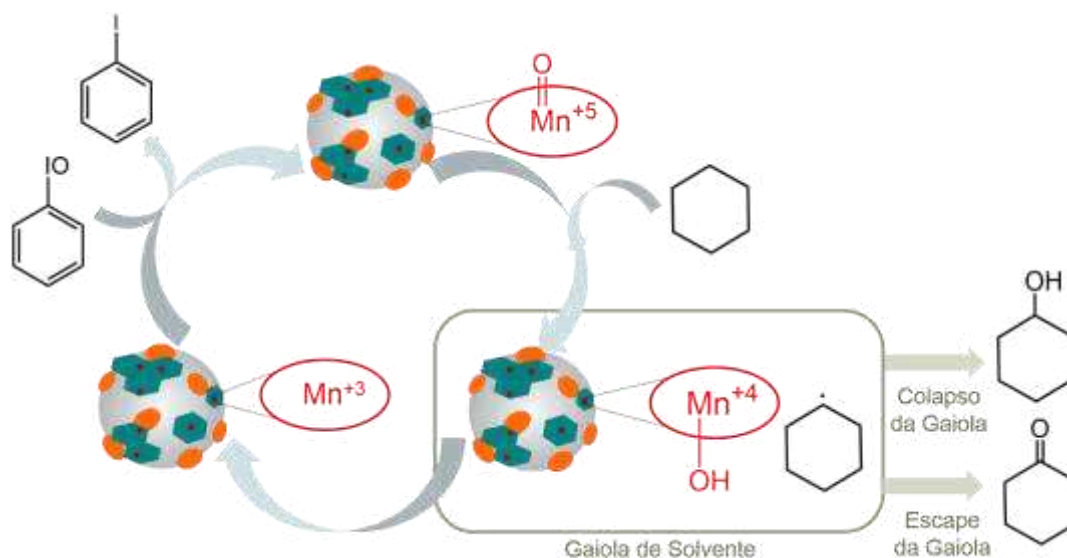


Figura 60. Representação esquemática do mecanismo da catálise de oxidação do cicloexano por PhIO usando catalisadores baseados em metaloporfirinas [92].

Os resultados da **Tabelas 12 e 13** mostraram que na condição catalisador/oxidante/substrato (1:200:2000) (**Tabela 13**, reações 7 a 10) foram obtidos resultados muito inferiores de rendimento de produtos se comparado a condição 1:20:2000 (**Tabela 12**, reações 14, 20, 26 e 32). Uma das possíveis explicações para esse fato pode estar relacionado ao excesso de oxidante está causando uma parcial inativação das espécies metaloporfirínicas ativadas, o que resulta em alguma ineficiência nessa reação. Além disso, não se pode descartar o fato de que um excesso de espécie oxidante pode também causar algum bloqueio físico ao substrato para interação com as espécies catalíticas ativas formadas pela interação da MnP e do iodosilbenzeno.

Quando foi realizada a catálise em um sistema homogêneo, utilizando a MnP como catalisador da oxidação do cicloexano por PhIO, foi obtido o rendimento de aproximadamente 14% de cicloexanol e 1,8% de cicloexanona nas melhores condições de proporção de reagentes (**Tabela 12**, reação 13). Apesar de se ter observado grande seletividade para o produto álcool, a eficiência dessa reação é baixo se comparado ao sistema heterogêneo contendo a MnP imobilizada nos diferentes sólidos suportes. Todavia esse resultado também corrobora o que foi observado para as reações empregando o substrato cicloocteno (**Tabelas 10 e 11**) e outros resultados reportados em nosso grupo de pesquisa em que essa MnP foi empregada em solvente acetonitrila, visto que o complexo se mantém parcialmente insolúvel e conseqüentemente é dificultada a interação entre catalisador e reagentes levando a resultados catalíticos de oxidação de cicloexano inferiores aos resultados observados no emprego de catalisadores suportados [19,79].

Mesmo com os resultados mais discretos que foram obtidos para as reações com a condição de proporção molar catalisador/oxidante/substrato maior (1:200:2000) (**Tabela 13**, reações 1 a 5) ou com a melhor proporção de reagentes (**Tabela 12**, reações 1 a 12) já foi possível observar que o desempenho catalítico dos sólidos suportes que não contem a MnP ou na ausência de qualquer solido (reações controle) foi inferior ao desempenho catalítico dos catalisadores baseados em MnP suportadas mostrando o papel protagonista da MnP na catálise de oxidação desse substrato, mesmo em condições de proporção não favoráveis a sua plena atividade (**Tabela 13**). Além disso, além de mostrar eficiência nas reações observa-se que as reações empregando os sólidos catalíticos baseados em MnP apresentaram seletividade para o produto cicloexanol.

A literatura mostra [14,18–22,30-34,79,92] que sólidos tais como sílica amorfa, sílica SBA-15, WO₃, HDL e HSL não atuam como bons catalisadores da reação de oxidação do cicloexano. Comumente, quando esses sólidos são empregados como

catalisadores, apresentam valores discretos de rendimento de cicloexanol e cicloexanona, menores que 5%. Os resultados apresentados na **Tabela 12** e **13** corroboram essa informação, visto que quando tais sólidos foram testados como catalisadores na oxidação do cicloexano foram obtidos rendimentos igualmente discretos, além disso, foi observada a seletividade para a cicloexanona.

Ainda analisando apenas os sólidos suportes empregados como catalisadores da reação de oxidação, observa-se que quando sólidos de sílica/ WO_3 e SBA/ WO_3 foram testados esses apresentaram rendimentos maiores (**Tabela 12**, reação 7 e reação 10 respectivamente) com rendimentos totais de até no máximo de 15% (álcool + cetona). Esses resultados são bem superiores aos observados quando somente sílica amorfa ou sílica SBA-15 ou WO_3 ou HDL ou HSL foram testados (**Tabela 12**, reações 2, 3, 4, 5 e 6 respectivamente). Porém, quando os sólidos compostos de sílica/ WO_3 /(material lamelar) foram usados como catalisadores na oxidação do cicloexano observaram-se novamente rendimentos totais mais discretos de até no máximo de 5% total de produtos álcool+cetona, o que pode sugerir que com a adição de material lamelar (seja HDL ou HSL) aos sólidos de sílica/ WO_3 pode ocorrer, possivelmente, o bloqueio dos centros catalíticos ativos presentes possivelmente no material WO_3 , o que consequentemente resulta na inibição parcial da atividade catalítica (**Tabela 12**, reações 8, 9, 11 e 12).

Os trabalhos reportados na literatura empregando sistemas de MnP suportadas em sólidos similares aos estudados nessa dissertação [23,79] também mostram o protagonismo catalítico da MnP. Tais resultados (**Tabela 12** e **13**) também sugerem que na reação de oxidação do cicloexano os sólidos estudados como suportes devem atuar como sólido para a imobilização da MnP evitando interações bimoleculares que possam levar a desativação do catalisador.

Os resultados catalíticos obtidos nessa dissertação também sugerem que a natureza dos sólidos suportes influencia no protagonismo da MnP e podem favorecer ou desfavorecer seu desempenho catalítico. Os sólidos suportes que mais parecem favorecer a atividade catalítica da MnP foram o **S/ WO_3 /HDL** (**Tabela 12**, reação 14) e o **SBA/ WO_3 /HNZ** (**Tabela 12**, reação 26). Esses resultados não são facilmente racionalizados, mas algumas das formas que se pode imaginar para se favorecer a ação catalítica da MnP são manter a MnP o mais dispersa possível no sólido suporte (para evitar interações bimoleculares que levem a sua inativação), imobilizar a MnP em superfícies que favoreçam o contato com solvente e reagentes, assim como, evitar a oclusão da MnP dentro de poros cavidades e reentrâncias dos sólidos suportes. Tais fatores parecem ter sido atingidos nos sólidos suportes mencionados. Baseados em sílica para o HDL e em SBA-15 para o HNZ.

Como pode ser visto nas micrografias apresentadas nas **Figuras 45a e 45e** o sólido **S/WO₃/HDL** foi aquele que apresentou maior dispersão e deslaminção do HDL sobre as partículas de S/WO₃ e isso pode ter colaborado para uma imobilização randômica e com melhor dispersão da MnP por todo o sólido suporte. Como dito, a melhor dispersão da MnP no sólido suporte pode ajudar a evitar interações do tipo bimoleculares entre as moléculas de MnP e favorecer a interação entre catalisador, solvente e reagentes.

Nas micrografias obtidas para o sólido **SBA/WO₃/HNZ (Figuras 45d e 45h)** observa-se que esse sólido não parece apresentar boa deslaminção do HNZ sobre as partículas de SBA/WO. Os cristalitos de HNZ apresentam-se muito fragmentados sobre as partículas de morfologia vermiforme da sílica SBA-15 e, além disso, parece ocorre uma melhor interação entre a sílica SBA-15 e o HNZ, visto que se apresentam muitos pequenos cristalitos sobre a superfície da sílica. Assim, possivelmente, nesse suporte houve também uma maior dispersão da MnP sobre toda a estrutura do sólido suporte, favorecendo o seu contato com solvente e reagentes, resultando em um melhor desempenho catalítico.

Investigou-se também para esse substrato a capacidade de reciclagem e reúso dos catalisadores sólidos **S/WO₃/HDL/MnP**, **SBA/WO₃/HDL/MnP**, **S/WO₃/HNZ/MnP** e **SBA/WO₃/HNZ/MnP (Tabela 12, reações 15 a 19; 21 a 25; 27 a 31 e 33 a 37, respectivamente).**

Foram realizadas cinco reações de reúso com esses catalisadores e observou-se que a cada reúso ocorreu a gradual diminuição da atividade catalítica desses catalisadores levando a queda de rendimento de cerca de 23 a 25% (por exemplo **Tabela 12**, reação 14 rendimento total de 53,77% no primeiro uso e reação 19, rendimento de 42,13% na reação de quinto reúso – valor cerca de 78% do rendimento inicial). Além disso, observa-se uma discreta mudança da seletividade da reação de catalítica que passou gradativamente a ser menos seletiva ao cicloexanol.

A diminuição da atividade catalítica pode estar diretamente relacionada com a perda de espécies catalíticas de MnP do sólido catalisador, durante o processo de reciclagem do catalisador. Para melhor entender esse processo os sólidos catalíticos foram analisados para o ICP-OES após o quinto reúso.

A **Tabela 14**, mostra os resultados da análise de ICP-OES dos catalisadores sólidos após reúso. É possível observar que ocorre perda de material lamelar, representado pela porcentagem determinada de zinco, assim como de metaloporfirina a ele eletrostaticamente ligado, representado pela porcentagem de manganês. Consequentemente, a gradual perda de MnP dos sólidos catalíticos diretamente levou a diminuição da eficiência de reúso dos sólidos preparados[79].

Além disso, os catalisadores sólidos **S/WO₃/HDL/MnP**, **SBA/WO₃/HDL/MnP**, **S/WO₃/HNZ/MnP** e **SBA/WO₃/HNZ/MnP** após cinco ciclos de reúsos passaram a ter áreas superficiais menores, 19,59, 53,16, 6,23 e 98,75 m² g⁻¹, respectivamente, possivelmente devido ao bloqueio dos poros da sílica com solvente ou com compostos lamelares fragmentados. Sendo assim, com a diminuição da superfície de contato dos catalisadores sólidos pode haver maior dificuldade de acesso dos reagentes até a MnP, o que explica a diminuição dos rendimentos catalíticos após os reúsos.

Pode-se observar que a partir da perda parcial do conjunto material lamelar/MnP, os sólidos que estão sendo empregados no reuso contém mais superfície de sílica/WO₃ o que pode parcialmente justificar a mudança gradual da seletividade da reação para o produto cetona visto que esses sólidos apresentam maior seletividade para esse produto (**Tabela 12**, reações 2 a 4 e 7 e 10).

Tabela 14. Porcentagem em massa de tungstênio, zinco e manganês nos catalisadores preparados.

Sólidos suporte	W / %	Zn/ %	Mn/%	Perda percentual de Mn após quinto uso/ %
S/WO ₃ /HNZ/MnP	5,87	-	0,024	46
S/WO ₃ /HNZ/MnP (após 5 usos)	0,68	0,99	0,013	
SBA/WO ₃ /HNZ/MnP	8,30	-	0,042	70
SBA/WO ₃ /HNZ/MnP (após 5 usos)	0,47	0,86	0,013	
S/WO ₃ /HDL/MnP	7,10	-	0,040	30
S/WO ₃ /HDL/MnP (após 5 usos)	1,16	0,20	0,028	
SBA/WO ₃ /HDL/MnP	8,96	-	0,030	33
SBA/WO ₃ /HDL/MnP (após 5 usos)	0,83	0,62	0,020	

4.6. REAÇÕES CATALÍTICAS DE ACETALIZAÇÃO DA CICLOEXANONA

A reação de acetalização da cicloexanona com metanol é uma reação prova de conceito para a investigação da atividade catalítica dos sólidos de sílica/ WO_3 /(material lamelar)/MnP como catalisadores ácidos [80] bem como, posteriormente para a investigação da ação multifuncional dos materiais preparados em reações sequenciais.

Nessa reação (**Figura 61**) tem-se a necessidade de ativar a carbonila da cicloexanona, um processo que consiste em formar uma ligação entre o catalisador ácido e o oxigênio dessa carbonila, tornando o grupo carbonílico mais eletrofílico e susceptível a ataques do metanol para assim formar o composto de interesse que é o dimetil cicloexanona cetal [80].

Os produtos e subprodutos obtidos na reação de acetalização da cicloexanona foram quantificados por cromatografia gasosa utilizando o método de padronização interna. Um exemplo de cromatograma obtido (**Figura 62**) pela análise de alíquotas do sobrenadante dessa reação apresenta picos em 1,590, 2,381 e 5,150 minutos indexados ao solvente acetonitrila, ao dimetil cicloexanona cetal e ao padrão n-octanol respectivamente.

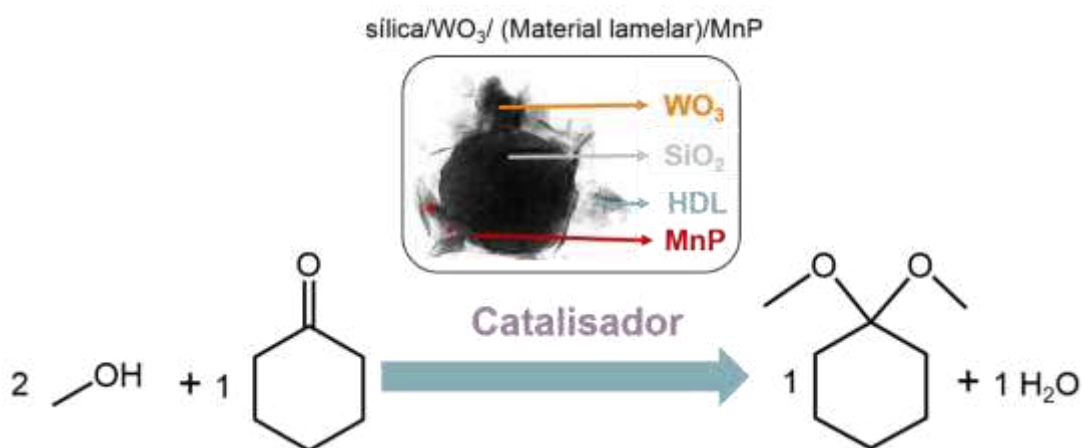


Figura 61. Representação esquemática da reação catalítica de acetalização da cicloexanona com metanol.

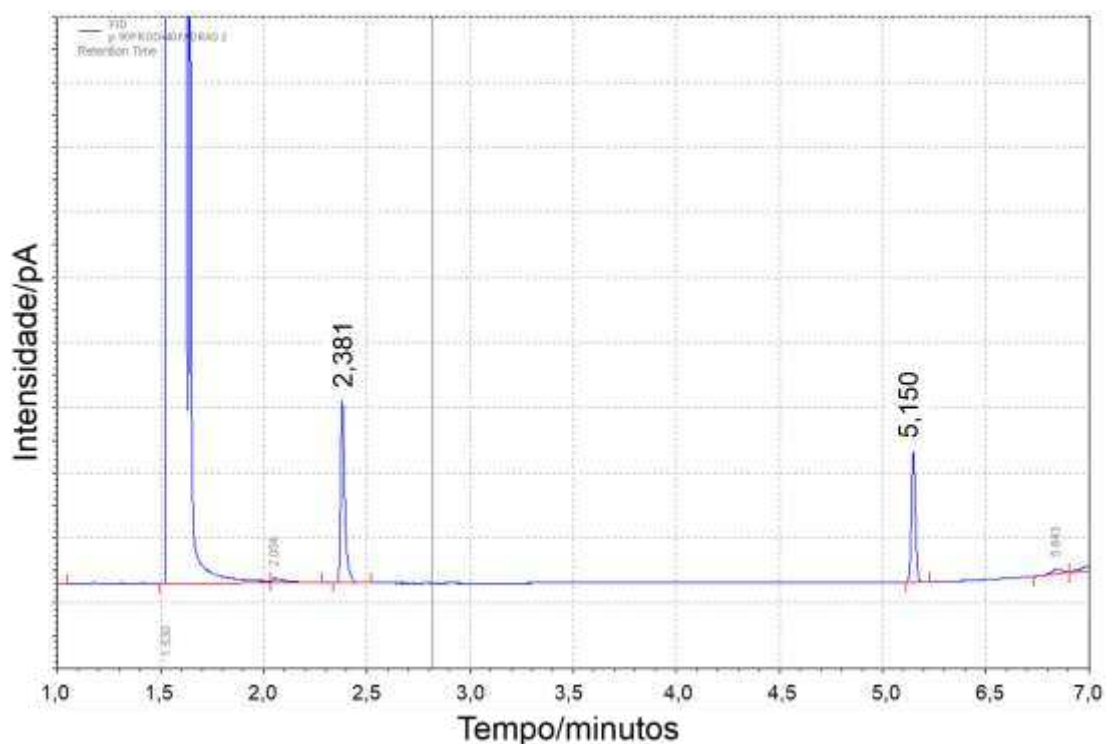


Figura 62. Cromatograma representativo da análise de uma alíquota do sobrenadante da reação de oxidação do cicloexano acrescida do padrão n-octanol (n-octanol), no qual se encontram os picos: 2,381 minutos (dimetil cicloexanona cetal), 5,150 minutos (n-octanol).

Em nosso grupo de pesquisa já foram preparados catalisadores ácidos para ativação de carbonilas em reações de esterificação. Santos *et al.* [60] prepararam um catalisador sólido baseado em sílica/ WO_3 e o empregaram na esterificação e transesterificação do óleo de soja aos respectivos produtos ésteres, sendo que obtiveram até 93% de rendimento desses produtos. Peruzzolo *et al.* [58] também prepararam um catalisador sólido baseado em sílica/ WO_3 e o empregaram na esterificação do ácido palmítico com metanol ao palmitato de metila, obtendo até 99% de rendimento nessa reação. Assim, esse exemplos do nosso grupo foram inspiração para a aplicação do sólido de sílica/ WO_3 /(material lamelar)/MnP na acetalização da cicloexanona com metanol visando explorar as característica de acidez principalmente do WO_3 . A **Tabela 15** apresenta os resultados catalíticos obtidos nesse estudo.

Tabela 15. Catálise da acetalização da cicloexanona com metanol ao produto dimetil cicloexanona cetal.

Reação	Catalisador	Dimetil cicloexanona cetal / rendimento (%)
1	Sem catalisador	0,00 ± 0,00
2	S	0,00 ± 0,00
3	SBA-15	1,20 ± 0,08
4	WO ₃	1,93 ± 1,16
5	HDL	0,00 ± 0,00
6	HNZ	4,45 ± 0,01
7	S/WO ₃	11,91 ± 2,46
8	S/WO ₃ /HDL	1,59 ± 0,15
9	S/WO ₃ /HNZ	29,37 ± 3,35
10	SBA/WO ₃	48,12 ± 5,12
11	SBA/WO ₃ /HDL	5,02 ± 0,49
12	SBA/WO ₃ /HNZ	39,92 ± 4,70
13	MnP	0,63 ± 0,05
14	S/WO ₃ /HDL/MnP	0,71 ± 0,07
15	1º reúso	0,30 ± 0,43
16	2º reúso	0,38 ± 0,05
17	SBA/WO ₃ /HDL/MnP	0,71 ± 0,08
18	1º reúso	0,69 ± 0,03
191	2º reúso	0,39 ± 0,03
20	S/WO ₃ /HNZ/MnP	2,04 ± 0,13
21	1º reúso	1,46 ± 0,19
22	2º reúso	1,15 ± 0,11
23	SBA/WO ₃ /HNZ/MnP	3,79 ± 0,42
24	1º reúso	3,33 ± 0,39
24	2º reúso	1,30 ± 0,06

Uma proposta de mecanismo para a reação catalítica de acetalização da cicloexanona com metanol é apresentado na **Figura 63** [83]. Inicialmente, espera-se que um sítio ácido de Lewis do catalisador sílica/WO₃/(material lamelar)/MnP possa ativar a carbonila da cicloexanona tornando-a mais eletrofílica. Na sequência uma molécula de metanol é adicionada e o próton da hidroxila do metanol é transferido para o oxigênio da carbonila levando a recomposição do catalisador ácido, resultando em um **hemicetal**. Na sequência, a hidroxila do hemicetal é protonada

sendo eliminada no processo, uma molécula de água, com isso espera-se a recomposição da carbonila. Então, um possível sítio ácido de Brønsted-Lowry do catalisador sólido pode também ativar a carbonila e uma segunda molécula de metanol é inserida. Em seguida, a hidroxila do metanol é desprotonada recompondo o catalisador ácido de Brønsted-Lowry formando o produto **dimetil cicloexanona cetal** [83].

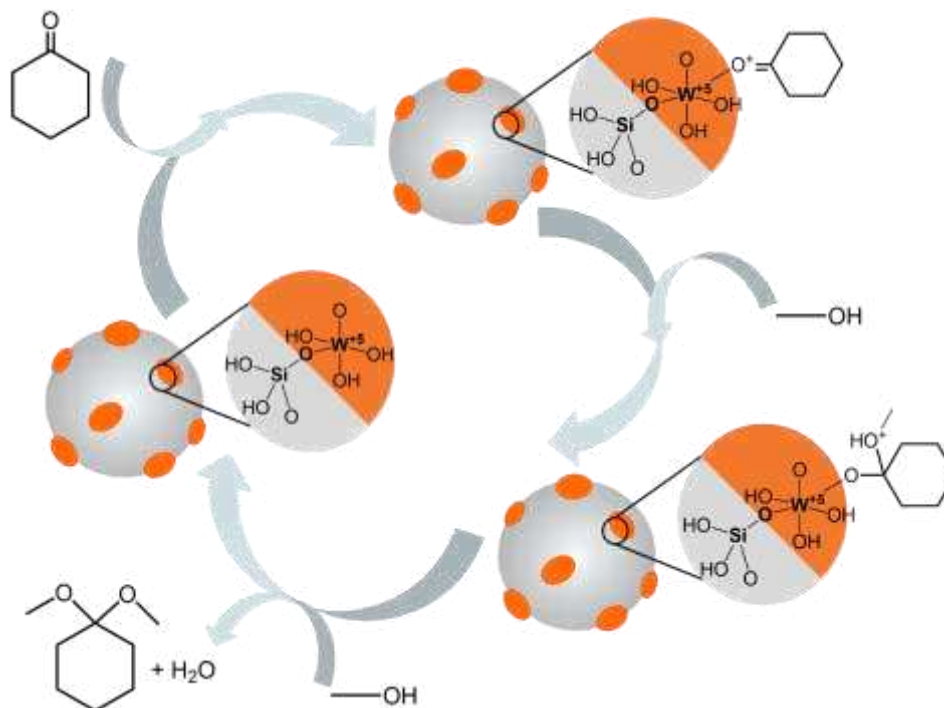


Figura 63. Representação esquemática de proposta para o mecanismo da reação catalítica de acetalização da cicloexanona com metanol [83] adaptada para os sólidos propostos nesse trabalho.

A **Tabela 15** mostra que a reação controle sem a presença de qualquer sólido catalisador, com apenas cicloexanona e metanol (Tabela 15, reação 1), não apresentou rendimento de dimetil cicloexanona cetal. Ou seja, nas condições experimentais propostas para a reação de acetalização [80] não ocorre a reação sem a presença de um catalisador ácido.

As reações de acetalização empregando como catalisadores os sólidos suportes de sílica amorfa (Tabela 15, reação 2) e HDL (Tabela 15, reação 5) também não apresentaram rendimentos ao produto esperado, ou seja, esses sólidos parecem não apresentar atividade catalítica nas condições experimentais estudadas ou ainda sítios ácidos disponíveis e suficientes para atuar como catalisadores da reação de acetalização.

As reações com os sólidos suportes de sílica SBA-15 e WO_3 apresentaram resultados discretos de rendimento de cetral que ficaram abaixo de 2%, sugerindo que esses sólidos podem apresentar sítios ácidos para atuarem como catalisadores para a reação de acetalização, todavia em quantidade insuficiente para resultar em rendimentos mais expressivos, além das condições de reação adotadas favorecerem essa atividade (Tabela 15, reações 3 e 4).

A reação de acetalização com o sólido de HNZ apresentou rendimento de cetral igual a 4,45%, um rendimento expressivo o que sugere que o sólido de HNZ pode ser mais ácido que os sólidos sílica SBA-15 e o WO_3 isolados ou que as condições de reação empregadas favorecem a atividade catalítica desse material lamelar em comparação com o HDL (Tabela 15, reação 6). A estrutura do sólido de HNZ apresenta íons Zn^{2+} que podem atuar como ácidos de Lewis que têm os grupos Zn-OH com um próton que pode também atuar como ácido de Brønsted-Lowry.

Os melhores resultados de acetalização foram obtidos quando utilizados os sólidos compósitos sílica/ WO_3 (sílica = S ou SBA-15) e sílica/ WO_3 /(material lamelar) (dependendo da composição sílica e do material lamelar). A reação empregando o sólido **S/ WO_3** apresentou 12% de rendimento ao cetral (Tabela 15, reação 7), entretanto a reação com o sólido **S/ WO_3 /HDL** apresentou rendimento cerca de dez vezes menor igual a 1,59% (reação 8) e a reação com o sólido **S/ WO_3 /HNZ** mostrou rendimento quase três vezes maior igual a 29,37% (reação 9). Esses resultados sugerem que com a inserção do HDL no sólido S/ WO_3 ocorre o bloqueio ou a inativação dos centros catalíticos ativos, mas quando ocorre a inserção do HNZ no sólido S/ WO_3 ocorre o incremento catalítico pois o catalisador passa a ter sítios catalíticos provenientes do HNZ. Além disso, as condições adotadas na investigação da reação podem ser mais favoráveis ao sólido contendo HNZ.

Na reação de acetalização com o sólido **SBA/ WO_3** observa-se rendimento de 48,12% de cetral (Tabela 15, reação 10), todavia, o sólido **SBA/ WO_3 /HDL** apresentou-se o rendimento quase dez vezes menor, igual a 5,02% (reação 11), enquanto com o sólido **SBA/ WO_3 /HNZ** apresentou rendimento igual a 39,42% (reação 12), sugerindo que o SBA/ WO_3 , dentre os catalisadores preparados nesse trabalho, parece ser o melhor catalisador para a reação de acetalização e com a inserção de HDL ou HNZ nesse sólido possivelmente ocorra um parcial bloqueio de sítios catalíticos ativos e por isso ocorre o decréscimo da atividade catalítica. Entretanto a inserção do material lamelar HNZ esse efeito é menos pronunciado, pois o HNZ pode suprir parcialmente os sítios catalíticos ácidos que está bloqueando ou inibindo, com sua capacidade de agir como ácido também.

Por fim, tanto a MnP quanto os sólidos baseados em MnP suportadas em sílica/WO₃/(material lamelar) quando empregados na reação de acetalização da cicloexanona mostraram um baixo desempenho catalítico, pois, assim como os materiais lamelares elas podem bloquear e inibir sítios ativos do sólido sílica/WO₃, as MnP também podem causar o mesmo efeito. No entanto, não se esperava esse efeito pronunciado de bloqueio visto que a concentração desse complexo no suporte em geral é bem baixa dado os valores de loading (Tabela 8). Diante disso, não se pode descartar o fato de que as condições empregadas na reação causam uma parcial inibição da atividade catalítica desconhecida até esse momento, quando os sólidos suportes apresentam também a MnP.

As reações de acetalização com os sólidos **S/WO₃/HDL/MnP** e **SBA/WO₃/HDL/MnP** apresentaram rendimentos ao cetel muito discretos, menores do que 1%. Esses sólidos foram reciclados e reutilizados em mais duas reações catalíticas mantendo o rendimento apresentado na primeira reação, menor do que 1% (Tabela 15, reações 14 e 17 respectivamente).

Entretanto, as reações de acetalização com os sólidos **S/WO₃/HNZ/MnP** e **SBA/WO₃/HNZ/MnP** apresentaram rendimentos um pouco maiores (cerca de 3%), visto que tanto o sólido sílica/WO₃ quanto o HNZ podem atuar como catalisadores ácidos nesse reação. Esses catalisadores sólidos foram reciclados e reutilizados em duas reações de acetalização, tais reações apresentaram rendimentos aproximados a 1% (Tabela 15, reações 15 e 23 respectivamente).

Além disso, quando se utilizou a MnP como catalisador em um sistema homogêneo (**Tabela 15, reação 13**) não foi observada atividade catalítica significativa na acetalização da cicloexanona com metanol. Esse resultado se deve ao fato de a MnP não ser um bom ácido de Lewis para essa reação. Em nosso grupo de pesquisa, já foram testadas MnP como catalisadores ácidos de Lewis em reações de condensação aldólica, todavia, a MnP se mostrou ineficiente nessa reação, a MP mais apropriada para atuar como catalisador ácido foi a ZnP. Assim, esse resultado do grupo corrobora o resultado da MnP nesse trabalho [94].

4.7. REAÇÕES CATALÍTICAS TANDEM ASSISTIDAS

Os catalisadores sólidos preparados nesse trabalho baseados em uma MnP imobilizada em suportes de sílica/WO₃/(material lamelar) apresentam multifuncionalidades, ou seja, podem atuar como catalisadores em reações de oxidação (como a oxidação do cicloocteno e cicloexano) e podem atuar como

catalisadores ácidos na acetalização da ciclohexanona com metanol [58–60]. Os resultados apresentados nas sessões anteriores dessa dissertação comprovaram a atuação multifuncional dos materiais preparados (Tabelas, 10 a 13 e 15).

Sendo assim, o próximo objetivo desse trabalho é a aplicação dos catalisadores multifuncionais preparados em uma reação sequencial do tipo Tandem assistida e, nesse caso, escolheu-se a reação que consiste na oxidação do ciclohexano a ciclohexanona, seguida da acetalização da ciclohexanona com metanol, como reação prova de conceito (**Figura 64**).

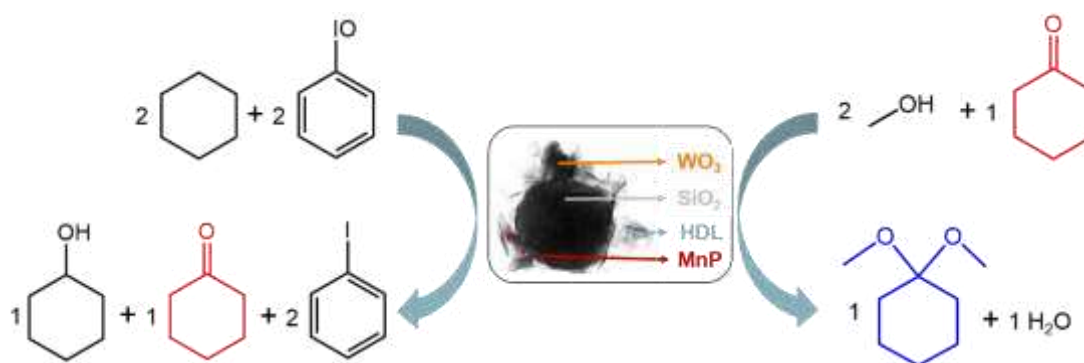


Figura 64. Representação esquemática da reação catalítica sequencial Tandem assistida prova de conceito escolhida para ser estudada nesse trabalho.

Os produtos e subprodutos da reação sequencial estudada nesse trabalho foram quantificados via cromatografia gasosa pelo método de padronização interna. Assim, pela análise das soluções preparadas a partir de alíquotas do sobrenadante das reações sequenciais realizadas com os diferentes catalisadores foram obtidos os cromatogramas semelhantes ao ilustrado como exemplo na **Figura 65**. É possível observar na figura os picos em 1,530, 2,373, 2,786, 3,488, 4,897 e 5,140 minutos referentes ao solvente acetonitrila, dimetil ciclohexanona cetal, ciclohexanona, ciclohexanol, iodobenzeno e padrão n-octanol, respectivamente.

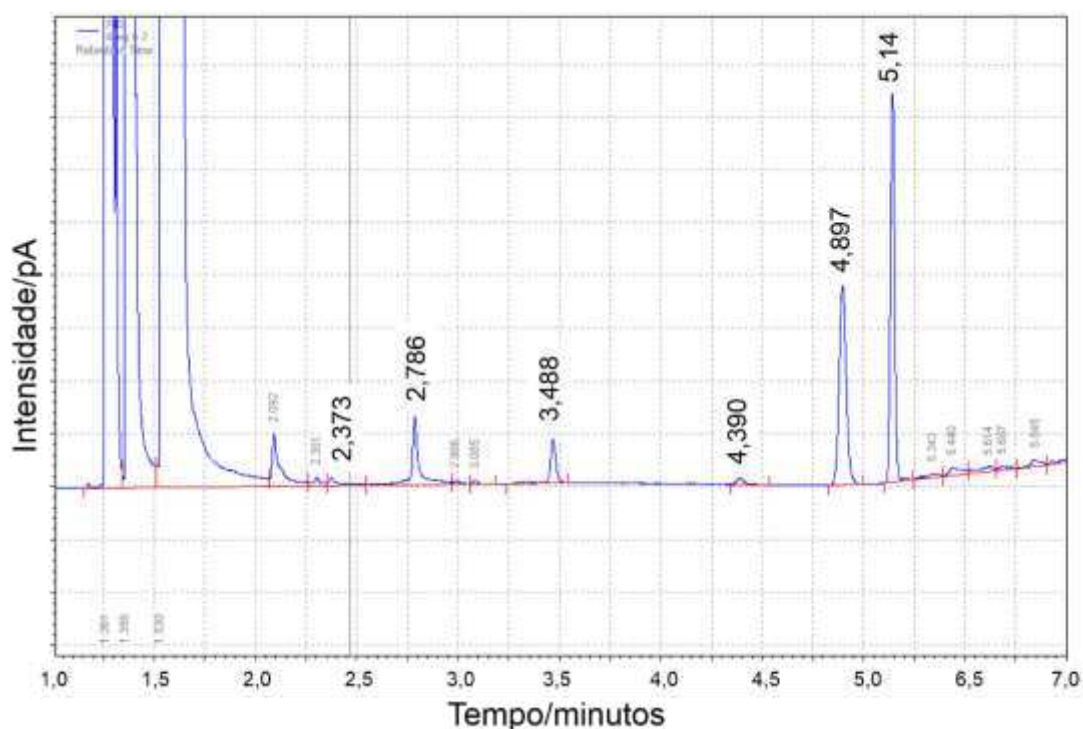


Figura 65. Cromatograma típico da análise do sobrenadante da reação sequencial Tandem assistida (oxidação de cicloexano ao cicloexanol e cicloexanona, seguido de acetalização da cicloexanona por metanol) acrescido do padrão interno n-octanol, no qual se encontram os picos: 2,373 minutos (dimetil cicloexanona cetal), 2,786 minutos (cicloexanona), 3,488 minutos (cicloexanol) e 5,14 minutos (n-octanol).

Os resultados obtidos na reação sequencial são apresentados na **Tabela 17**, enquanto os resultados da oxidação do cicloexano nas condições da reação sequencial (3h, 55 °C e aberto a luz) são apresentados na **Tabela 16**. Foi necessário realizar também reações de oxidação de cicloexano de forma única nas condições empregadas na reação de acetalização visto que, ao se idealizar a reação sequencial Tandem assistida, as condições da reação adotadas desde o início seriam aquelas empregadas na reação de acetalização.

Tabela 16. Catálise da reação de oxidação do cicloexano com PhIO nas condições da reação sequencial¹.

Reação	Catalisador	Rendimento ²		Rendimento total /%
		c-o /%	c-ona /%	
1	S/WO ₃ /HDL/MnP	32,92 ± 0,81	11,27 ± 0,60	44,19
2	SBA/WO ₃ /HDL/MnP	38,00 ± 0,42	15,37 ± 2,72	53,37
3	S/WO ₃ /HNZ/MnP	37,37 ± 0,95	11,24 ± 1,49	41,53
4	SBA/WO ₃ /HNZ/MnP	39,92 ± 1,02	9,48 ± 0,21	49,40

¹Condições da reação: catalisador/oxidante/substrato (1:20:2000), agitação magnética, sistema aberto a luz, 3h a 55 °C. ²Rendimento baseado na quantidade de iodosilbenzeno utilizada.

Tabela 17. Catálise da reação sequencial Tandem assistida que consiste na oxidação do cicloexano com PhIO a cicloexanona (e cicloexanol)¹ e acetalização da cicloexanona com metanol ao produto dimetil cicloexanona cetal².

Reação	Catalisador	Rendimento ³			Rendimento total/%
		c-ol/%	c-ona/%	Cetal/%	
1	S/WO ₃ /HDL/MnP	18,20 ± 0,92	16,47 ± 5,05	-	34,67
2	SBA/WO ₃ /HDL/MnP	24,82 ± 7,67	19,02 ± 2,93	-	43,84
3	S/WO ₃ /HNZ/MnP	21,86 ± 4,03	8,08 ± 3,30	1,57 ± 0,19	31,51
4	SBA/WO ₃ /HNZ/MnP	42,97 ± 4,29	9,03 ± 1,94	1,58 ± 0,14	53,58

¹Condições da reação: catalisador/oxidante/substrato (1:20:2000), agitação magnética, sistema aberto a luz, por 1h a 25 °C. ²Adição do agente desencadeante da acetalização (metanol), agitação magnética, sistema aberto a luz, por 2h a 55 °C. ³Rendimento baseado na quantidade de iodosilbenzeno utilizada.

Os resultados catalíticos mostrados na **Tabela 16** em comparação com os resultados já discutidos e apresentados nas Tabelas 12 e 13, surpreendentemente indicam que a catálise da oxidação do cicloexano tem melhor desempenho nas condições da reação sequencial, ou seja, sob temperatura de 55 °C, e 3 h de reação, aberto a luz, do que naquelas condições adotadas anteriormente nesse trabalho, temperatura de 25 °C, 1 h de reação, fechado a luz (**Tabela 12**). No entanto, nas condições da reação sequencial, observa-se que a catálise da oxidação do cicloexano foi menos seletiva ao cicloexanol, fator esse importante a ser considerado quando se deseja resultados catalíticos seletivos ao álcool. No entanto, no contexto de investigar a reação catalítica sequencial esse resultado é importante, visto que na reação sequencial tem-se a necessidade formação de cicloexanona em maior quantidade visto que na sequência ela será o reagente da reação de acetalização com o metanol.

O resultados catalíticos da **Tabela 16** mostram que os catalisadores baseados em sílica/ WO_3 /HDL/MnP nas condições da reação sequencial (55° C e por 3h) foram bem menos seletivos para o álcool do que quando empregados nas condições da reação única (25° C e por 1h) (**Tabela 12**). Esse resultado pode ser explicado pela possibilidade de reoxidação do álcool formado no meio da reação a cetona, fazendo com que haja a diminuição da quantidade de álcool formada e aumento da quantidade de cetona que se formariam em 1h de reação.

Os resultados da reação sequencial Tandem assistida são apresentados na **Tabela 17**. Na primeira etapa da reação sequencial, as reações de oxidação do cicloexano com os catalisadores sólidos **S/ WO_3 /HDL/MnP** e **SBA/ WO_3 /HDL/MnP** (**Tabela 17**, reações 1 e 2) apresentaram bons rendimentos de cicloexanol e cicloexanona, sendo que nesse caso não houve seletividade preferencial ao álcool ou à cetona. Na segunda etapa da reação sequencial, esses sólidos não desempenharam atividade catalítica na reação de acetalização, o que era um resultado esperado, pois, como já foi visto na reação única de acetalização da cicloexanona (**Tabela 15**) esses sólidos não foram bons catalisadores e apresentaram rendimentos discretos menores do que 1% ao cetal. Esses resultados sugerem que tais catalisadores sólidos apresentam bom desempenho na oxidação do cicloexano porque as espécies metaloporfirínicas em sua composição são as protagonistas nessa catálise, porém, não são bons catalisadores da acetalização da cicloexanona com metanol, nas condições empregadas nesse trabalho, possivelmente porque não apresentam quantidade suficiente de sítios ácidos para essa catálise como foi discutido previamente.

Os sólidos **S/WO₃/HNZ/MnP** e **SBA/WO₃/HNZ/MnP** também foram usados na reação sequencial Tandem assistida. Na primeira etapa da reação sequencial que é a oxidação do cicloexano foram observados bons valores de rendimentos ao cicloexanol e a cicloexanona na mesma ordem de grandeza daqueles valores de rendimentos observados nas reações catalíticas únicas de oxidação do cicloexano (**Tabelas 12 e 16**), além disso, nesse caso surpreendentemente (dadas as condições de reação empregadas) houve seletividade ao cicloexanol.

Na segunda etapa da reação sequencial foram observados rendimentos de cetol para ambos os sólidos catalíticos que, embora modestos, confirmam que a reação Tandem assistida está ocorrendo com êxito e, de forma inédita em nosso grupo de pesquisa, pudemos comprovar a multifuncionalidade de espécies catalíticas baseadas em MnP.

Esses resultados sugerem que os sólidos **S/WO₃/HNZ/MnP** e **SBA/WO₃/HNZ/MnP** são potenciais catalisadores em ambas as etapas da catálise no modo sequencial. Isso pode ser atribuído ao arranjo da composição dos sólidos catalíticos preparados de forma bem sucedida nos compostos **S/WO₃/HNZ/MnP** e **SBA/WO₃/HNZ/MnP** contendo de maneira ideal (do ponto de vista de composição, quantidade e arranjo nos suportes) a MnP que catalisa a oxidação do cicloexano e o suporte, que conferem ao material catalítico sítios ácidos possivelmente proveniente da combinação apropriada contida nos sólidos de sílica/WO₃ presentes nos materiais **S/WO₃/HNZ/MnP** e **SBA/WO₃/HNZ/MnP**, que são capazes de realizar a acetalização da cicloexanona nas condições empregadas nesse trabalho.

Essa reação sequencial Tandem assistida é inédita na literatura e, possivelmente, a partir desse trabalho do nosso grupo de pesquisa vai se abrir a possibilidade de estudá-la em outras condições e com outros tipos de catalisadores.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nesse trabalho se investigou o desempenho catalítico de um catalisador multifuncional baseado em uma MnP imobilizada em um sólido compósito de SiO_2/WO_3 /(material lamelar) em reações únicas de oxidação do cicloocteno e cicloexano e acetalização da cicloexanona com metanol, além disso, investigou-se uma reação sequencial Tandem assistida que envolve a oxidação do cicloexano e acetalização da cicloexanona.

Visando a obtenção dos catalisadores metaloporfirínicos, a porfirina base livre $[\text{H}_2(\text{TDFPP})]$ foi preparada e caracterizada por FTIR, RMN e UVVIS, sendo que essas análises sugeriram o êxito na obtenção da porfirina requerida.

Em seguida, a porfirina base livre $[\text{H}_2(\text{TDFPP})]$ foi sulfonada com ácido sulfúrico para a obtenção da porfirina base livre sulfonada tetra aniônica $\text{Na}_4[\text{H}_2(\text{TDFSPP})]$ que foi caracterizada por FTIR e UVVIS e RMN e tais caracterizações mostraram evidências da inserção de grupos SO_3^- no macrociclo porfirínico.

Então, a porfirina base livre sulfonada $\text{Na}_4[\text{H}_2(\text{TDFSPP})]$ foi metalada com íons manganês (III) para a obtenção do complexo $\text{Na}_4[\text{Mn}(\text{TDFSPP})(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)]$ e esse composto foi caracterizado por técnicas espectroscópicas de FTIR e UVVIS que indicaram a metalação da porfirina base livre.

Os sólidos suportes de SiO_2/WO_3 /(material lamelar) foram devidamente preparados e caracterizados por MEV, MET, FTIR, Raman, DRX, análise textural BET, ICP-OES e RPE que sugeriram que esse sólidos apresentaram as estruturas, morfologias, propriedades texturais e eletrônicas requeridas para a construção do catalisador multifuncional.

Então, a MnP foi imobilizada nos sólidos suportes SiO_2/WO_3 /(material lamelar) devido a interações eletrostáticas com os materiais lamelares resultando nos catalisadores sólidos SiO_2/WO_3 /(material lamelar)/MnP que foram caracterizados por UVVIS de amostra sólida por método de reflectância difusa e a análise indicou a imobilização da MnP nos suportes.

Na sequência, os catalisadores sólidos baseados em MnP suportada foram investigados frente a reação diagnóstico da atividade catalítica da MnP, a oxidação do cicloocteno em duas distintas condições de proporções molares de catalisador/oxidante/substrato (1:20:2000) e (1:200:2000), sendo que em ambas as condições na catálise homogênea foram obtidos os rendimentos de 19% ao epóxido e nas catálises heterogêneas até 80% ao epóxido.

Também foi investigada a catálise da oxidação do cicloexano em duas distintas condições de proporções molares de catalisador/oxidante/substrato (1:20:2000) e (1:200:2000), sendo que a melhor condição foi a catalisador/oxidante/substrato (1:20:2000) na qual foram obtidos os rendimentos de até 45% ao álcool e 8% a cetona. Os catalisadores foram reciclados e reutilizados por cinco vezes, evidenciando a capacidade de reuso desses sólidos.

Então, os catalisadores foram empregados na acetalização da cicloexanona com metanol, sendo que nessas reações foram obtido rendimentos de até 48% ao produto cetel quando utilizados os sólidos de SiO_2/WO_3 como catalisadores.

Por fim, tais catalisadores preparados nesse trabalho foram investigados em uma reação sequencial Tandem assistida prova de conceito que envolve a oxidação do cicloexano e acetalização da cicloexanona, um dos produtos da reação de oxidação do cicloexano. De forma inédita em nosso grupo de pesquisa os sólidos de $\text{SiO}_2/\text{WO}_3/\text{HNZ}$ apresentaram atividade catalítica nessa reação com rendimentos de aproximadamente 1,6% de dimetil cicloexanona cetel demonstrando que os sólidos preparados tem características multifuncionais e são possíveis de serem empregados em reações sequenciais como as propostas nesse estudo.

REFERÊNCIAS

- [1] M. Bordeaux, A. Galarneau, J. Drone, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 51 (2012) 10712.
- [2] H. Arakawa, M. Aresta, J.N. Armor, M.A. Barteau, E.J. Beckman, A.T. Bell, J.E. Bercaw, C. Creutz, E. Dinjus, D.A. Dixon, K. Domen, D.L. DuBois, J. Eckert, E. Fujita, D.H. Gibson, W.A. Goddard, D.W. Goodman, J. Keller, G.J. Kubas, H.H. Kung, J.E. Lyons, L.E. Manzer, T.J. Marks, K. Morokuma, K.M. Nicholas, R. Periana, L. Que, J. Rostrup-Nielsen, W.M.H. Sachtler, L.D. Schmidt, A. Sen, G.A. Somorjai, P.C. Stair, B. Ray Stults, W. Tumas, *Chem. Rev.* 101 (2001) 953.
- [3] I. Hermans, E.S. Spier, U. Neuenschwander, N. Turrà, A. Baiker, *Top. Catal.* 52 (2009) 1162.
- [4] J.M. Thomas, R. Raja, G. Sankar, R.G. Bell, *Acc. Chem. Res.* 34 (2001) 191.
- [5] J.C.J. Bart, S. Cavallaro, *Ind. Eng. Chem. Res.* 54 (2015) 1.
- [6] R. Jevtic, P.A. Ramachandran, M.P. Dudukovic, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 7986.
- [7] P.T. Anastas, J.C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, 1998.
- [8] P.T. Anastas, M.M. Kirchhoff, T.C. Williamson, *Appl. Catal. A Gen.* 221 (2001) 3.
- [9] R. Sheldon, *Bull. Des Sociétés Chim. Belges.* 94 (1985) 651.
- [10] R. Sheldon, *Catal. Today.* 1 (1987) 351.
- [11] D. Dolphin, T.G. Traylor, L.Y. Xie, *Acc. Chem. Res.* 30 (1997) 251.
- [12] Y. Iamamoto, M.D. Assis, K.J. Ciuffi, H.C. Sacco, L. Iwamoto, A.J.B. Melo, O.R. Nascimento, C.M.C. Prado, *J. Mol. Catal. A Chem.* 109 (1996) 189.
- [13] J.S. Lindsey, I.C. Schreiman, H.C. Hsu, P.C. Kearney, A.M. Marguerettaz, *J. Org. Chem.* 52 (1987) 827.
- [14] B. Meunier, *Chem. Rev.* 92 (1992) 1411.
- [15] G.S. Machado, G.G.C. Arízaga, F. Wypych, S. Nakagaki, *J. Catal.* 274 (2010) 130.
- [16] G.S. Machado, F. Wypych, S. Nakagaki, *J. Colloid Interface Sci.* 377 (2012) 379.
- [17] G.S. Machado, K.A.D.F. Castro, O.J. de Lima, E.J. Nassar, K.J. Ciuffi, S. Nakagaki, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 349 (2009) 162.
- [18] G.S. Machado, F. Wypych, S. Nakagaki, *Appl. Catal. A Gen.* 413–414 (2012)

94.

- [19] K.M. Mantovani, K.C.M. Westrup, R.M. Da Silva Junior, S. Jaerger, F. Wypych, S. Nakagaki, *Dalt. Trans.* 47 (2018) 3068.
- [20] G.M. Ucoski, K.A.D.D.F. Castro, K.J. Ciuffi, G.P. Ricci, J.A. Marques, F.S. Nunes, S. Nakagaki, *Appl. Catal. A Gen.* 404 (2011) 120.
- [21] G.M. Ucoski, G.S. Machado, G.D.F. Silva, F.S. Nunes, F. Wypych, S. Nakagaki, *J. Mol. Catal. A Chem.* 408 (2015) 123.
- [22] G.M. Ucoski, F.S. Nunes, G. Defreitas-Silva, Y.M. Idemori, S. Nakagaki, *Appl. Catal. A Gen.* 459 (2013) 121.
- [23] G.M. Ucoski, V.H.A. Pinto, G. DeFreitas-Silva, J.S. Rebouças, R. Marcos da Silva, I. Mazzaro, F.S. Nunes, S. Nakagaki, *Microporous Mesoporous Mater.* 265 (2018) 84.
- [24] V.H.A. Pinto, J.S. Rebouças, G.M. Ucoski, E.H. de Faria, B.F. Ferreira, R.A. Silva San Gil, S. Nakagaki, *Appl. Catal. A Gen.* 526 (2016) 9.
- [25] F. Cavani, F. Trifirò, A. Vaccari, *Catal. Today.* 11 (1991) 173.
- [26] S. Nakagaki, C.R. Xavier, A.J. Wosniak, A.S. Mangrich, F. Wypych, M.P. Cantão, I. Denicoló, L.T. Kubota, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 168 (2000) 261.
- [27] S. Nakagaki, K.A.D.F. Castro, G.S. Machado, M. Halma, S.M. Drechsel, F. Wypych, *J. Braz. Chem. Soc.* 17 (2006) 1672.
- [28] S. Nakagaki, G.S. Machado, M. Halma, A.A. dos Santos Marangon, K.A.D.F. Castro, N. Mattoso, F. Wypych, *J. Catal.* 242 (2006) 110.
- [29] A. Roy, C. Forano, J.P. Besse, *Layered double hydroxides: present and future*, Nova Sci. Pub. Inc, 2006.
- [30] S. Nakagaki, M. Halma, A. Bail, G.G.C. Arízaga, F. Wypych, *J. Colloid Interface Sci.* 281 (2005) 417.
- [31] S. Nakagaki, K.M. Mantovani, G.S. Machado, K.A.D.F. Castro, F. Wypych, *Molecules.* 21 (2016).
- [32] S.R. Tavares, S. Nakagaki, F. Wypych, A.A. Leitão, *Appl. Clay Sci.* 143 (2017) 220.
- [33] F. Wypych, G.A. Bubniak, M. Halma, S. Nakagaki, *J. Colloid Interface Sci.* 264 (2003) 203.
- [34] M. Halma, K.A.D.F. Castro, C. Taviot-Gueho, V. Prévot, C. Forano, F. Wypych, S. Nakagaki, *J. Catal.* 257 (2008) 233.
- [35] M. Halma, F. Wypych, S.M. Drechsel, S. Nakagaki, *J. Porphyrins. Phthalocyanines.* 6 (2002) 502.
- [36] N. Pal, A. Bhaumik, *Adv. Colloid Interface Sci.* 189–190 (2013) 21.

- [37] A. Corma, Chem. Rev. 97 (1997) 2373.
- [38] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, Angew. Chemie Int. Ed. 42 (2006) 3216.
- [39] A. Taguchi, F. Schüth, Ordered mesoporous materials in catalysis, 2005.
- [40] G.G.C. Arizaga, K.G. Satyanarayana, F. Wypych, Solid State Ionics. 178 (2007) 1143.
- [41] W. Feitknecht, Helv. Chim. Acta. 21 (1938) 766.
- [42] C. Henrist, K. Traina, C. Hubert, G. Toussaint, A. Rulmont, R. Cloots, J. Cryst. Growth. 254 (2003) 176.
- [43] M. Meyn, K. Beneke, G. Lagaly, A. Chemie, U. Kiel, Inorg. Chem. 32 (1993) 1209.
- [44] M. Xue, R. Chitrakar, K. Sakane, K. Ooi, S. Kobayashi, M. Ohnishi, A. Doi, J. Solid State Chem. 177 (2004) 1624.
- [45] X. Duan, D.G. Evans, Layered Double Hydroxides, Springer, 2005.
- [46] S. Carlino, Solid State Ionics. 98 (1997) 73.
- [47] G. Centi, S. Perathoner, Microporous Mesoporous Mater. 107 (2008) 3.
- [48] N.K. Lazaridis, T.D. Klopogge, W.N. Martens, R.L. Frost, Mater. Chem. Phys. 100 (2006) 174.
- [49] G.N. Manju, M.C. Gigi, T.S. Anirudhan, Indian J. Chem. Technol. 6 (1999) 134.
- [50] C.M. Becker, A.D. Gabbardo, F. Wypych, S.C. Amico, Compos. Part A Appl. Sci. Manuf. 42 (2011) 196.
- [51] J.H. Choy, S.J. Choi, J.M. Oh, T. Park, Appl. Clay Sci. 36 (2007) 122.
- [52] U. Costantino, V. Ambrogio, M. Nocchetti, L. Perioli, Microporous Mesoporous Mater. 107 (2008) 149.
- [53] K.J.A. Brookes, Met. Powder Rep. 45 (1990) 132.
- [54] J. Livage, G. Guzman, Solid State Ionics. 84 (1996) 205.
- [55] H. Lin, F. Zhou, C.P. Liu, V. Ozoliņš, J. Mater. Chem. A. 2 (2014) 12280.
- [56] J.B. Mitchell, W.C. Lo, A. Genc, J. Lebeau, V. Augustyn, Chem. Mater. 29 (2017) 3928.
- [57] H. Zheng, J.Z. Ou, M.S. Strano, R.B. Kaner, A. Mitchell, K. Kalantar-zadeh, Adv. Funct. Mater. 21 (2011) 2196.
- [58] T.M. Peruzzolo, J.F. Stival, L.M. Baika, L.P. Ramos, M.T. Grassi, M.L.M. Rocco, S. Nakagaki, Biofuels. 0 (2020) 1.
- [59] V.C. dos Santos, K. Wilson, A.F. Lee, S. Nakagaki, Appl. Catal. B Environ. 162 (2015) 75.
- [60] V.C. Dos Santos, A. Bail, H.D.O. Okada, L.P. Ramos, K.J. Ciuffi, O.J. Lima, S. Nakagaki, Energy and Fuels. 25 (2011) 2794.

- [61] D.E. Fogg, E.N. Dos Santos, *Coord. Chem. Rev.* 248 (2004) 2365.
- [62] R. Grigg, V. Sridharan, *J. Organomet. Chem.* 576 (1999) 65.
- [63] L.F. Tietze, G. Brasche, K.M. Gericke, *Domino React. Org. Synth.* (2006) 1.
- [64] A.J. McCarroll, J.C. Walton, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 40 (2001) 2224.
- [65] S.F. Mayer, W. Kroutil, K. Faber, *Chem. Soc. Rev.* 30 (2001) 332.
- [66] R.A. Bunce, 51 (1995) 13103.
- [67] M. Zhao, K. Deng, L. He, Y. Liu, G. Li, H. Zhao, Z. Tang, (2014) 1.
- [68] P. Chen, M.H. Chisholm, J.C. Gallucci, X. Zhang, Z. Zhou, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 2588.
- [69] F.X. Felpin, E. Fouquet, *ChemSusChem.* 1 (2008) 718.
- [70] E.H. Santos, C. Carvalho, C.M. Terzi, S. Nakagaki, *Molecules.* 23 (2018).
- [71] L.D. Dias, R.M.B. Carrilho, C.A. Henriques, M.J.F. Calvete, A.M. Masdeu-Bultó, C. Claver, L.M. Rossi, M.M. Pereira, *ChemCatChem.* 10 (2018) 2792.
- [72] J.R. Lindsay Smith, Y. Iamamoto, F.S. Vinhado, *J. Mol. Catal. A Chem.* 252 (2006) 23.
- [73] H. Turk, W.T. Ford, *J. Org. Chem.* 56 (1991) 1253.
- [74] S. Nakagaki, G.K.B. Ferreira, G.M. Ucoski, K.A.D. De Freitas Castro, *Molecules.* 18 (2013) 7279.
- [75] W. Stober, A. Fink, *J. Colloid Interface Sci.* 26 (1968) 62.
- [76] H.I.S. Nogueira, A.M.V. Cavaleiro, J. Rocha, T. Trindade, J.D.P. De Jesus, *Mater. Res. Bull.* 39 (2004) 683.
- [77] K.A.D.F. Castro, M. Halma, G.S. Machado, G.P. Ricci, G.M. Ucoski, K.J. Ciuffi, S. Nakagaki, *J. Braz. Chem. Soc.* 21 (2010) 1329.
- [78] S. Nakagaki, A.R. Ramos, F.L. Benedito, P.G. Peralta-Zamora, A.J.G. Zarbin, *J. Mol. Catal. A Chem.* 185 (2002) 203.
- [79] K.C.M. Westrup, R.M. da Silva, K.M. Mantovani, L. Bach, J.F. Stival, P.G.P. Zamora, F. Wypych, G.S. Machado, S. Nakagaki, *Appl. Catal. A Gen.* 602 (2020) 117708.
- [80] T. Liu, W. Fu, X. Zheng, J. Jiang, M. Hu, T. Tang, *RSC Adv.* 4 (2014) 18217.
- [81] M. Gouterman, *J. Mol. Spectrosc.* 6 (1961) 138.
- [82] T.P. Wijesekera, D. Dolphin, *Synthetic Aspects of Porphyrin and Metalloporphyrin Chemistry*, Marcel Dekker Inc., New York, 1994.
- [83] T.W.G. Solomons, C.B. Fryhle, *Química Orgânica*, 10th ed., LTC, Rio de Janeiro, 2012.
- [84] J.S. Rebouças, M.E.M.D. De Carvalho, Y.M. Idemori, *J. Porphyr. Phthalocyanines.* 6 (2002) 50.
- [85] R. Song, A. Robert, J. Bernadou, B. Meunier, *Analisis.* 27 (1999) 464.

- [86] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 6th ed., John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2009.
- [87] J. Díaz-Reyes, R. Castillo-Ojeda, M. Galván-Arellano, O. Zaca-Moran, *Adv. Condens. Matter Phys.* 2013 (2013) 1.
- [88] R.F. Garcia-Sanchez, T. Ahmido, D. Casimir, S. Baliga, P. Misra, *J. Phys. Chem. A.* 117 (2013) 13825.
- [89] A.G. Souza-Filho, V.N. Freire, J.M. Sasaki, J. Mendes Filho, J.F. Julião, U.U. Gomes, *J. Raman Spectrosc.* 31 (2000) 451.
- [90] H. Fuks, S.M. Kaczmarek, G. Leniec, L. MacAlik, B. MacAlik, J. Hanuza, *Opt. Mater. (Amst).* 32 (2010) 1560.
- [91] S.M. Kaczmarek, E. Tomaszewicz, D. Moszyński, A. Jasik, G. Leniec, *Mater. Chem. Phys.* 124 (2010) 646.
- [92] M.M. Roessler, E. Salvadori, *Chem. Soc. Rev.* 47 (2018) 2534.
- [93] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.* 87 (1985) 603.
- [94] G.K.B. Ferreira, C. Carvalho, S. Nakagaki, *Catalysts.* 9 (2019) 1.